

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE MONTPELLIER SUPAGRO

En Génie des Procédés

École doctorale GAIA – Biodiversité, Agriculture, Alimentation, Environnement, Terre, Eau (ED 584)

Unité de recherche BioWooEB – Biomasse, Bois, Énergie, Bio-produits (CIRAD - UR 114)

Identification et optimisation des paramètres influant sur la qualité du charbon de bois utilisé comme agent réducteur pour la production de silicium métallurgique

Présentée par Adrien DUFOURNY

Le 13 décembre 2018

Sous la direction de Laurent Van de Steene

Devant le jury composé de

Gilles FLAMANT (Pr.), Université de Perpignan | CNRS – UPR 8521 PROMES

Roger GADIOU (Pr.), Université de Haute-Alsace | CNRS – UMR 7361 IS2M

Khashayar SALEH (Pr.), Université de Technologie de Compiègne

Pascal RIVAT (Dr.), Ferroglobe

Gilles HUMBERT (Dr.), Ferroglobe

Joël BLIN (Dr.), CIRAD – UR 114 BioWooEB

Laurent VAN DE STEENE (Dr. HDR), CIRAD – UR 114 BioWooEB

Président

Rapporteur

Rapporteur

Invité

Encadrant de thèse

Encadrant de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



A mes grands-parents,

Remerciements

Je remercie Messieurs Roger Gadiou et Khashayar Saleh d'avoir accepté la charge de rapporteur. J'associe à ces remerciements Monsieur Gilles Flamant qui a bien voulu présider ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur Pascal Rivat, Directeur du service R&D de Ferroglobe, qui m'a permis de réaliser cette thèse, ainsi qu'à Monsieur Laurent Van de Steene qui a dirigé cette thèse.

Je remercie également Messieurs Joël Blin et Gilles Humbert pour leur encadrement qui n'a pas été de tout repos. Merci pour vos conseils et votre patience. Merci à Jean-Michel pour sa disponibilité et son aide sur les questions de process. Mention spéciale à Bruno pour ses engueulades bienveillantes.

Ce travail est aussi celui de l'équipe de l'UR BioWooEB et du LCA/Cismel. Merci à Aurélie, Agnès, Charline, Daniel, Ghislaine, Jérémy, Laurent, Laurent, Lilian, Loïc, Michel, Nicolas, Patrick, Patrick, Sabine et Sylvain pour leur assistance. Je ne serais pas allé bien loin sans vous ! Rien n'aurait non plus été possible sans l'aide de Julien, Maxime, Natacha, Omar et Quentin. Merci à vous, j'espère avoir été un encadrant à la hauteur !

De manière générale, merci à l'ensemble des collègues pour leur amabilité, leur soutien et leur bonne humeur. Les pauses café ont été un havre de paix. (Merci au café d'ailleurs).

Merci aux copains thésards : Brice, Elena, Gwendal, Huynh, María, Katia, Lucélia, Luis, Luke, Miguel, Nam et Sébastien. Qu'il est bon de souffrir ensemble ! You spin me right round guys !

A mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes projets (même les plus improbables). Promis, j'ai fini mes études. A mes deux frères qui ont toujours cru en moi. Un jour on s'ra les meilleurs dresseurs ! Merci à toute ma famille d'être présente autour de moi.

Enfin merci à toi Alya pour m'avoir aidé, soutenu et surtout supporté tout au long de ces trois années. Je n'y serais certainement pas arrivé sans toi... Tu es la co-auteure de cette thèse.

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	23
I.1 Contexte industriel : la production de silicium	23
I.1.1 Le procédé de production de silicium	23
I.1.2 Mécanismes réactionnels lors de la réduction de la silice	25
I.1.3 Les réducteurs utilisés dans le procédé	25
I.2 Critères de performance des réducteurs pour la production de silicium	28
I.2.1 Composition chimique	29
I.2.2 Réactivité au SiO	31
I.2.2.a Influence des caractéristiques des réducteurs sur leur réactivité au SiO	32
I.2.2.b Relation entre réactivité au SiO et réactivité au CO ₂	34
I.2.3 Densité et porosité	35
I.2.4 Résistance mécanique	36
I.3 La production du charbon de bois	37
I.3.1 Le bois, une biomasse lignocellulosique	37
I.3.1.a Observation microscopique du bois	38
I.3.1.b Composition du bois	40
I.3.2 La pyrolyse du bois	43
I.3.2.a Définition	43
I.3.2.b Les différents types de pyrolyse	44
I.3.2.c Etapes et mécanismes de la pyrolyse lente du bois.	46
I.3.3 Les caractéristiques physico-chimiques du charbon de bois	48
I.3.3.a Propriétés texturales	48
I.3.3.b Propriétés structurelles	50
I.3.3.c Compositions chimiques	53
I.3.4 Influence des paramètres de pyrolyse sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois	54
I.3.4.a Rendement en charbon et taux de carbone fixe	55
I.3.4.b Densité et porosité	56
I.3.4.c Résistance mécanique	59
I.3.4.d Réactivité au CO ₂	62
I.4 Positionnement et objectifs de la thèse	64

CHAPITRE II	MATERIEL ET METHODES	69
II.1	Matières premières : bois	69
II.1.1	Nature et origine des essences de bois	69
II.1.2	Préparation des essences de bois	70
II.2	Réacteurs et procédures expérimentales	71
II.2.1	Le réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe	71
II.2.2	Réacteur d'analyse macro-thermogravimétrique (macro-TG)	74
II.2.3	Procédure de calcination	77
II.3	Méthodes de caractérisations des matières premières et des produits	78
II.3.1	Composition chimique des essences de bois et des charbons	78
II.3.2	Morphologie, densités, texture poreuse et structure des charbons de bois	79
II.3.2.a	Taux de retrait du bois lors de la carbonisation	80
II.3.2.b	Densité apparente	80
II.3.2.c	Densité vraie	81
II.3.2.d	Porosité	81
II.3.2.e	Surface, volume et distribution en taille de la macro- et mésoporosité	82
II.3.2.f	Surface spécifique, volume et distribution en taille de la méso- et microporosité	83
II.3.2.g	Degré d'organisation de la structure carbonée	85
II.3.3	Propriétés mécaniques des charbons de bois	88
II.3.3.a	Résistance à la compression	88
II.3.3.b	Friabilité	90
CHAPITRE III	PRODUCTION DE CHARBON DE BOIS EN LIT FIXE	95
III.1	Choix et mise en place du réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe	95
III.2	Caractérisation du pilote de pyrolyse	96
III.2.1	Considérations générales	97
III.2.2	Influence du débit d'azote en chauffe	99
III.2.3	Influence de la vitesse de chauffe de consigne	101
III.2.4	Influence de la température finale de consigne	103
III.2.5	Optimisation de la vitesse de refroidissement dans la charge	105
III.2.6	Conclusions et paramètres opératoire retenus	105
III.2.7	Plan des essais	106
III.3	Production de charbon de bois en lit fixe pour une utilisation comme réducteur	107
III.3.1	Caractérisations des essences de bois	107

III.3.2	Influence des conditions de pyrolyse et de la matière première sur les rendements massiques et la composition des charbons	109
III.4	Conclusion	111
 CHAPITRE IV INFLUENCE DES CONDITIONS DE PYROLYSE SUR LES PROPRIETES COMME AGENT REDUCTEUR DU CHARBON DE BOIS		 115
IV.1	Influence des conditions de pyrolyse sur la morphologie, les densités, la texture poreuse et la structure du charbon	115
IV.1.1	Morphologie des charbons	115
IV.1.2	Densités et texture poreuse des charbons	118
IV.1.2.a	Evolution de la densité apparente, la densité vraie et la porosité des charbons avec les conditions de pyrolyse	118
IV.1.2.b	Evolution de la microporosité des charbons avec les conditions de pyrolyse	120
IV.1.2.c	Evolution de la macroporosité des charbons avec les conditions de pyrolyse	124
IV.1.3	Structure des charbons	129
IV.1.3.a	Evolution de la structure des charbons avec les conditions de pyrolyse	129
IV.1.3.b	Evaluation quantitative du degré d'arrangement de la structure des charbons	132
IV.1.3.c	Relation entre densité vraie et structure des charbons	134
IV.2	Influence des paramètres de pyrolyse sur les propriétés mécaniques du charbon	135
IV.2.1	Résistance à la compression et à la friabilité d'un lit de charbon de bois	135
IV.2.1.a	Evolution de la résistance à la compression avec les conditions de pyrolyse	135
IV.2.1.b	Evolution de la résistance à la friabilité avec les conditions de pyrolyse	136
IV.2.2	Relation entre la résistance mécanique et les caractéristiques morphologiques, les densités et la textures poreuse des charbons et des matières premières	139
IV.2.2.a	Evolution de la résistance mécanique en fonction de la morphologie des charbons et de la densité de la matière première	139
IV.2.2.b	Evolution de la résistance mécanique en fonction de la densité apparente et de la texture poreuse des charbons	139
IV.2.2.c	Evolution de la résistance mécanique en fonction de la structure et de la densité vraie des charbons	141
IV.3	Influence des paramètres de pyrolyse sur la réactivité au CO₂ du charbon	143
IV.3.1	Evolution de la réactivité au CO ₂ des charbons avec les conditions de pyrolyse	143
IV.3.2	Relation entre la réactivité au CO ₂ et la texture poreuse et la structure des charbons	145
IV.3.2.a	Evolution de la réactivité en fonction de la structure des charbons	145
IV.3.2.b	Evolution de la réactivité en fonction de la surface développée par les charbons	146

IV.3.2.c	Evolution de la réactivité en fonction de la distribution poreuse des charbons	147
IV.4	Influence d'un second traitement thermique sur la texture poreuse, la structure et la réactivité au CO₂ du charbon	148
IV.4.1	Texture poreuse et structure des charbons	149
IV.4.1.a	Evolution de la microporosité des charbons avec la procédure de calcination	149
IV.4.1.b	Evolution de la macroporosité des charbons avec la procédure de calcination	151
IV.4.1.c	Evolution de la structure des charbons avec la procédure de calcination	154
IV.4.2	Evolution de la réactivité au CO ₂ des charbons avec la procédure de calcination	156
IV.5	Conclusion	158
CHAPITRE V	INFLUENCE DE LA MATIERE PREMIERE SUR LES PROPRIETES COMME AGENT REDUCTEUR DU CHARBON DE BOIS	163
V.1	Caractérisation des essences de bois	163
V.2	Influence de la matière première sur les rendements massiques et la composition du charbon	165
V.3	Influence de la matière première sur les densités et la texture macroporeuse du charbon	167
V.3.1	Densité apparente, densité vraie et porosité des charbons	167
V.3.2	Texture macroporeuse des charbons	168
V.4	Influence de la matière première sur la résistance mécanique et la morphologie du charbon	171
V.4.1	Morphologie des charbons	171
V.4.2	Résistance à la compression et à la friabilité d'un lit de charbon	173
V.4.3	Relation entre résistance mécanique des charbons et densité apparente de la matière première	177
V.5	Influence de la matière première sur la réactivité au CO₂ du charbon	179
V.6	Conclusion	182
	CONCLUSION GENERALE	187
	NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS	193
	LISTE DES FIGURES	197
	LISTE DES TABLEAUX	205

ANNEXES	207
ANNEXE A PRODUCTION DU SILICIUM PAR REDUCTION CARBOTHERMIQUE	209
A.1 Le procédé commercial de production de silicium	209
A.1.1 L'unité industrielle de production	209
A.1.2 Le four à arc électrique	211
A.1 Mécanismes réactionnels lors de la réduction de la silice	214
A.1.3 Espèces en présence dans les fours de réduction	214
A.1.4 Principales réactions dans les fours de réduction	214
A.1.4.a Réactions globales du procédé	214
A.1.4.b Réactions chimiques considérées dans le procédé	215
A.2 Les réducteurs utilisés dans le procédé	219
A.1.5 Mélanges de réducteurs utilisés	220
A.1.6 Les différents types de réducteurs	222
A.1.6.a La houille	222
A.1.6.b Le coke	224
A.1.6.c Le char	225
A.1.6.d Le coke de pétrole	225
A.1.6.e Le charbon de bois	226
A.1.6.f Les plaquettes de bois	226
ANNEXE B TEST « SINTEF SIO-REACTIVITY »	227
B.1 Principe du test « SINTEF SiO-reactivity »	227
B.2 Calcul de la réactivité et du taux de conversion des réducteurs	229
B.3 Classification des réducteurs en fonction de leur réactivité	231
ANNEXE C COURBES DE FONCTIONNEMENT CARACTERISTIQUES DU REACTEUR PILOTE DE PYROLYSE	233
C.1 Débit d'azote en chauffe	233
C.2 Vitesse de refroidissement dans la charge	234
ANNEXE D ISOTHERME D'ADSORPTION N ₂ DES CHARBONS	235

D.1	Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons d'Epi de d'Eglo produits pour différentes conditions de pyrolyse	235
D.2	Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination	237
ANNEXE E DISTRIBUTION POREUSE CUMULEE DES CHARBONS DETERMINEE PAR POROSIMETRIE AU MERCURE		239
E.1	Distribution poreuse cumulée des charbons d'Epi de d'Eglo produits pour différentes conditions de pyrolyse	239
E.2	Distribution poreuse cumulée des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination	240
E.3	Distribution poreuse cumulée des charbons produits pour différentes essences de bois	241
ANNEXE F DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES CHARBONS APRES LES ESSAIS MECANIQUES		243
F.1	Distribution granulométrique des charbons d'Epi de d'Eglo après les essais de compression	243
F.2	Distribution granulométrique des charbons d'Epi de d'Eglo produits après les essais de friabilité	245
F.3	Distribution granulométrique des charbons produits pour différentes essences de bois après les essais de compression	247
F.4	Distribution granulométrique des charbons produits pour différentes essences de bois après les essais de friabilité	248
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		253

Introduction générale

Introduction générale

La demande en silicium concerne principalement trois applications : la chimie (32 %), essentiellement pour la production de silicones ; l'aluminium (44 %), notamment comme élément d'alliage ; et l'électronique (24 %), pour la production de composants et de cellules photovoltaïques. En 2017, la production mondiale de silicium dépassait les 2,8 millions de tonnes, et devrait s'élever à 3,6 millions en 2022. Le plus gros pays producteur est la Chine, qui assure plus de la moitié de la production mondiale. Les autres grands producteurs sont le Brésil, la Norvège, les Etats-Unis et la France. Ces cinq pays représentent plus de 85 % de la production mondiale [1].

Le silicium est majoritairement produit par voie métallurgique, la plus intéressante sur le plan économique. Elle consiste en une réduction carbothermique dans des fours à arc électrique ; on parle alors d'électrométallurgie. Le silicium est introduit dans les fours sous forme de quartz, en mélange avec des réducteurs carbonés tels que la houille, le coke métallurgique, le coke de pétrole, et plus rarement le charbon de bois. L'énergie thermique nécessaire aux réactions est apportée par l'arc électrique produit entre les électrodes et la charge dans le four.

Les réducteurs de type fossile étant les plus utilisés, les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) du secteur sont importantes. Dans la mesure où la production d'une tonne de silicium génère environ 5 tonnes d'équivalent CO₂ (hors consommation électrique) [2], les émissions totales de GES sont estimées à 13 millions de tonnes en 2016, soit 0,04 % des émissions mondiales. La substitution des réducteurs fossiles par le charbon de bois est une alternative prometteuse pour réduire les émissions de GES de la filière de production de silicium.

La société Ferroglobe, l'un des leaders mondiaux de la production du silicium, souhaite développer, au sein de ses unités, l'usage de charbon de bois en lieu et place des réducteurs fossiles afin de mieux maîtriser la qualité du silicium produit et de limiter les impacts environnementaux de leur activité. Dans cette dynamique, Ferroglobe installe actuellement une unité de production de charbon de bois pour alimenter ses fours de réduction en Afrique du Sud. La plupart des installations industrielles sont optimisées pour l'utilisation de réducteurs fossiles pour des raisons économiques. Bien que le charbon de bois soit parfois utilisé, l'impact de certaines caractéristiques physico-chimiques sur le procédé est encore méconnu.

Les avantages du charbon de bois pour la production du silicium sont multiples :

- Il est renouvelable et permet de réduire les émissions de CO₂ d'origine fossile du procédé métallurgique. Sa faible teneur en sulfure, comparée aux réducteurs fossiles, permet également de réduire les émissions de SO₂.
- Il peut être produit à partir de ressources disponibles localement ou de plantations (gestion durable), garantissant une meilleure maîtrise de l'approvisionnement pour les producteurs de silicium.
- Sa réactivité et sa résistivité électrique sont plus compatibles avec le procédé métallurgique en termes d'efficacité et de bilan énergétique.
- Sa teneur en certaines impuretés, comme le bore, est faible et permet d'obtenir un silicium répondant aux spécifications chimiques pour l'industrie photovoltaïque.

L'utilisation du charbon en tant que réducteur principal présente cependant plusieurs inconvénients, à la fois économiques (coût élevé) et techniques. La faible résistance mécanique du charbon de bois, comparée aux réducteurs fossiles, constitue l'un des principaux obstacles à son utilisation. Lors du transport et de la manutention, le charbon est soumis à diverses contraintes qui produisent des particules fines dont la quantité peut atteindre jusqu'à 25 % de la masse initiale [3]. Cette production de fines est une perte économique, mais crée également des problèmes opérationnels dans les fours, en diminuant la perméabilité de la charge aux gaz réactifs. La faible résistance mécanique du charbon est responsable du tassement du lit dans les fours de réduction, ce qui diminue également la perméabilité. Ce phénomène provoque une diminution du rendement en silicium et une augmentation de la consommation d'énergie spécifique du procédé. Nous pouvons également citer comme inconvénient sa faible densité, qui diminue la productivité des fours de réduction.

Le charbon de bois est produit par pyrolyse lente, également nommée carbonisation. Le rendement en charbon de bois et les différentes propriétés d'intérêt pour son utilisation comme réducteur dépendent des propriétés initiales du bois et des conditions opératoires de la pyrolyse.

Cet ensemble de propriétés, ainsi que les paramètres de pyrolyse associés à la production de charbon de bois, ont été peu traitées. La littérature à ce sujet consiste essentiellement en des retours d'expériences industrielles et des considérations générales. Cependant, il est possible de s'appuyer sur certains travaux d'optimisation de la production de charbons de bois réducteurs pour la sidérurgie, bien que les propriétés attendues ne soient pas tout à fait similaires à celles attendues pour la production de silicium.

Pour une substitution de la houille par du charbon de bois garantissant une bonne marche des fours de réduction, les principales propriétés d'intérêt du charbon de bois sont le taux de carbone fixe, la

Introduction générale

teneur et la composition des cendres, la densité, la résistance mécanique, et la réactivité. Ces propriétés sont nommées Propriétés comme Agent Réducteur (PAR) dans cette thèse. Par ailleurs, le rendement en charbon de bois est un paramètre important pour la rentabilité économique du procédé de production.

L'objectif de ce travail est d'atteindre une compréhension plus fine de l'influence des paramètres de pyrolyse sur le rendement en charbon de bois et ses PAR, ainsi que des relations entre les PAR et les caractéristiques physico-chimiques sous-jacentes du charbon. Des informations contradictoires ont été rencontrées en ce qui concerne l'influence des paramètres de pyrolyse sur la résistance mécanique des charbons de bois. De plus, les caractéristiques physico-chimiques des charbons qui influent sur cette résistance sont méconnues. De même, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude sur les caractéristiques physico-chimiques ou les paramètres de pyrolyse associés, qui influencent la réactivité du charbon de bois dans les fours de réduction. Enfin, malgré les nombreuses études menées sur la production du charbon de bois, l'hétérogénéité du bois ainsi que le contrôle difficile des paramètres de pyrolyse en conditions industrielles ne permettent pas de garantir les propriétés du charbon de bois produit. Ce constat démontre la nécessité d'études à l'échelle pilote pour déterminer les paramètres de production du charbon de bois optimaux pour l'industrie du silicium.

La méthodologie retenue dans ce travail se base sur une approche expérimentale à l'échelle pilote. L'étude s'appuie sur des essais de pyrolyse de bois en lit fixe, à l'aide d'un réacteur développé et mis au point dans le cadre de cette thèse. Des tests de caractérisation mécanique ont été spécifiquement développés afin d'étudier le comportement en lit du charbon. L'influence des conditions de pyrolyse sur les PAR de deux essences de bois a été étudiée. A partir des méthodes développées et des résultats obtenus, la meilleure essence de bois pour la production d'un charbon de bois réducteur a été sélectionnée à partir d'essences de bois candidates pour une utilisation dans les fours de réduction de Ferroglobe en Afrique du Sud.

Ce manuscrit se divise en 5 chapitres :

- Le chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique des propriétés des réducteurs utilisés dans l'industrie du silicium et des paramètres de pyrolyse influençant les caractéristiques physico-chimiques des charbons de bois.
- Le chapitre 2 décrit la stratégie scientifique et les moyens analytiques mis en place dans le cadre de la thèse.
- Le chapitre 3 présente le réacteur pilote de production de charbon de bois, ainsi que l'étude de l'influence de la nature du bois (feuillu/résineux) et des paramètres de pyrolyse sur le rendement et les caractéristiques chimiques des charbons produits.
- Le chapitre 4 vise l'indentification des paramètres optimaux de pyrolyse pour la production d'un charbon réducteur. Pour cela, les deux essences de bois ont été utilisées afin de déterminer l'influence des conditions de pyrolyse sur les PAR du charbon de bois, ainsi que les liens entre les PAR et les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Le chapitre 5 concerne l'étude de l'influence des propriétés initiales de la biomasse sur les PAR du charbon de bois, en utilisant quatre essences de bois supplémentaires, afin d'apporter des recommandations quant au choix des essences à utiliser industriellement.

Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I Revue bibliographique

I.1 Contexte industriel : la production de silicium

Le silicium est produit par réduction carbothermique dans des fours à arcs électriques, selon la réaction globale (I.1). Du carbone provenant de houilles, cokes, cokes de pétrole, charbons de bois et bois est utilisé comme agent réducteur pour extraire le silicium de son oxyde, la silice, introduit sous forme de quartz.



Dans cette section, une introduction au procédé de production du silicium et aux mécanismes réactionnels au sein du four est donnée, suivi d'une présentation des différents réducteurs utilisés dans le procédé.

Une revue détaillée des techniques de production, des aspects opérationnels, des réactions et des réducteurs utilisés dans le procédé est donnée en annexe A.

I.1.1 Le procédé de production de silicium

La Figure I.1 présente les principales composantes d'une unité de production de silicium, à savoir le four à arcs électriques, les systèmes d'alimentation en matières premières, le traitement et le conditionnement du silicium, le système de récupération d'énergie (pour les installations les plus récentes) et de refroidissement des gaz ainsi que les filtres de récupération des poussières.

Le procédé de production du silicium est complexe. Il requiert de hautes températures ($T > 2000\text{ °C}$) et une grande quantité d'énergie (11-13 MWh/T de silicium produit), et implique plusieurs phases gazeuses, liquides et solides dans des flux à contre-courants. Les réactions chimiques à très hautes températures rendent difficiles l'étude précise des différents mécanismes de production du silicium [4,5].

Les matières premières utilisées dans le procédé sont le quartz pour le silicium et un mélange de matériaux carbonés (houilles, cokes, cokes de pétrole, charbons de bois, etc.) pour le carbone. Les producteurs ajoutent également des plaquettes de bois pour augmenter la perméabilité de la charge aux gaz réactifs. L'énergie nécessaire aux réactions est fournie par des arcs électriques jaillissant entre des électrodes en graphite et la charge. Les électrodes sont consommées en continu dans le procédé. Les matières premières sont broyées, pesées et mélangées puis chargées cycliquement au sommet du four par gravité ou manuellement par les opérateurs. Le silicium liquide est collecté en bas du four à

travers un trou de coulée. Les gaz issus du procédé contiennent des impuretés et doivent être filtrés. La poussière récupérée par les filtres est principalement composée de silice amorphe de granulométrie d'environ $0,1\ \mu\text{m}$, communément nommée fumée de silice. Ce coproduit est notamment valorisé comme additif dans la production de béton [4,5].

Un four de 35 MW produit environ 3 tonnes de silicium et 1 tonne de fumée de silice par heure, ce qui correspond à une consommation d'environ 7500 kg de quartz et de 2800 kg de carbone réactif. Le rendement en silicium d'un four industriel se situe entre 80 et 85 %. Un site de production se compose généralement de plusieurs fours dont la puissance électrique peut varier de 5 MW à plus de 40 MW [6].

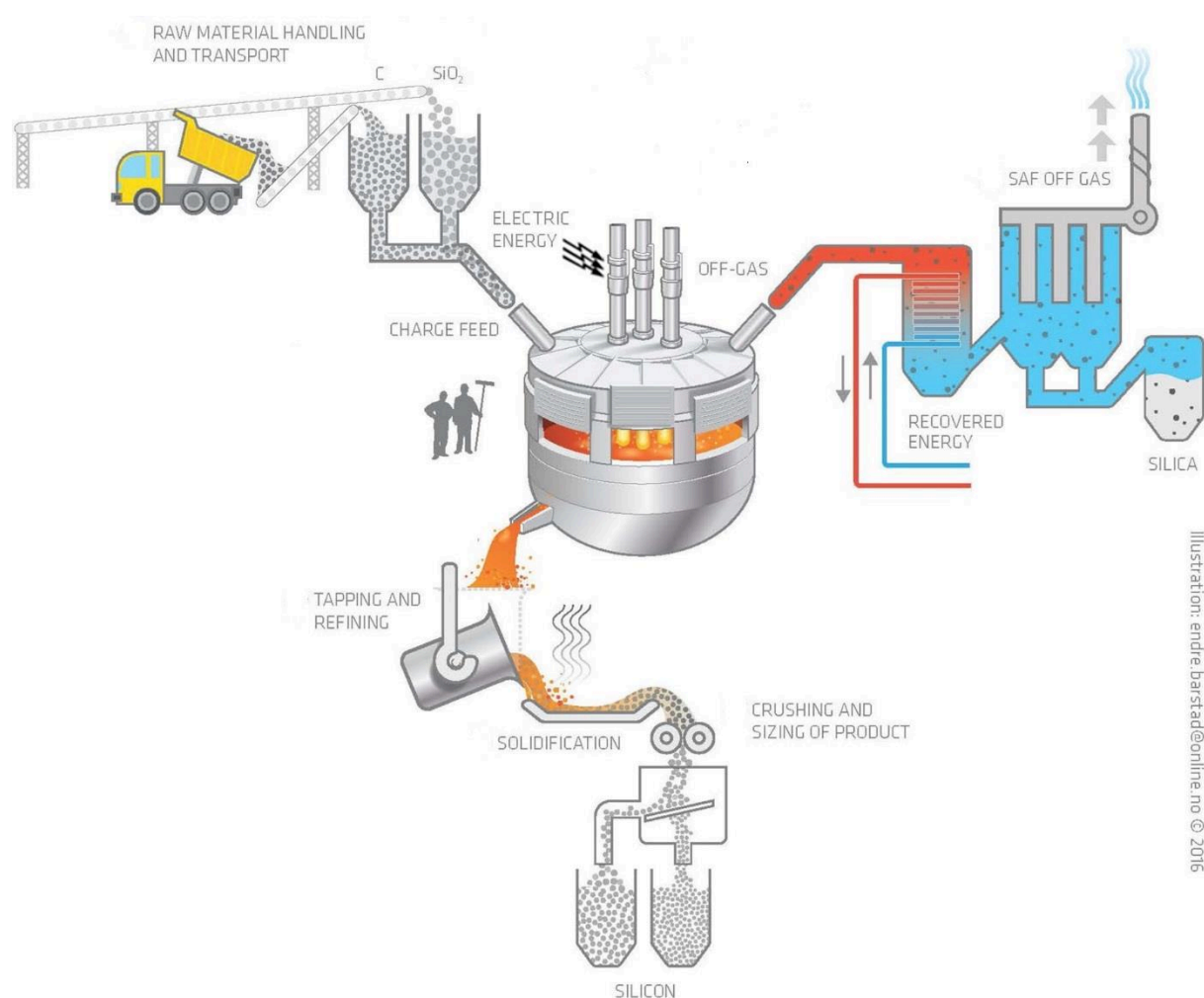


Figure I.1 : Schéma d'une unité de production de silicium. Adapté de Kero, et al. [7].

I.1.2 Mécanismes réactionnels lors de la réduction de la silice

Le procédé de production du silicium met en jeu de nombreuses réactions intermédiaires, il est plus complexe que décrit par la réaction (I.1). Lorsqu'un mélange de silice et de carbone est porté à très hautes températures, plusieurs autres composés sont présents.

Dans le procédé, du monoxyde de silicium gazeux (SiO) est produit dans le fond du four, la zone la plus chaude. Le SiO produit remonte à travers la charge et est capté dans les zones plus froides par les matériaux carbonés, qui descendent lentement dans le four. Ils réagissent pour former du carbure de silicium (SiC) selon la réaction (I.2) aux alentours de 1650 °C [4].



Une bonne perméabilité de la charge est donc nécessaire afin d'optimiser la circulation des gaz et favoriser cette réaction hétérogène.

Au fur et à mesure de leur descente, les matières premières atteignent la zone chaude, qui se situe dans la gamme de température 1800 - 2000 °C. Le SiO et le Si sont produits selon les réactions (I.3) et (I.4).



Si les réducteurs ne captent pas le SiO selon la réaction (I.2), il s'échappera du four. Les gaz d'échappement sont principalement constitués de SiO (g) et de CO (g). Du CO₂ peut également être présent. Comme les fours sont ouverts, les effluents gazeux sont oxydés en SiO₂ et CO₂ au sommet de la charge.

La production de SiO est un processus hautement endothermique. Par conséquent, si le SiO n'est pas capté par les réducteurs, le rendement en silicium des fours diminue et la consommation d'énergie spécifique augmente. Les mécanismes de la réaction (I.2) sont présentés plus en détails à la section I.2.2.

I.1.3 Les réducteurs utilisés dans le procédé

Le choix des réducteurs pour la production du silicium doit répondre à plusieurs exigences : permettre une bonne marche du procédé, la production d'un silicium de qualité, et respecter les normes environnementales.

Le rôle des réducteurs est de réagir avec le SiO pour produire le SiC nécessaire à la production du silicium. Ils agissent comme un filtre, préservant ainsi la matière et l'énergie. Le facteur le plus important qui affectent directement les performances du procédé est la réactivité au SiO [4,5]. Les autres propriétés des réducteurs qui affectent directement les performances du procédé sont leur résistance mécanique [4,5], et dans une moindre mesure leur résistivité électrique [8]. Une faible résistance mécanique des réducteurs entraîne la génération de particules fines et un tassement de la charge, ce qui diminue la perméabilité de cette dernière au gaz réactifs dans le four. Une haute résistivité électrique permet une répartition plus efficace de la chaleur au sein de la charge. [8]. La quantité de matière minérale et d'éléments sous forme de traces détermine la qualité du silicium produit. Des réducteurs avec une pureté chimique élevée sont privilégiés pour la production d'un silicium de qualité. Certains éléments polluants tels que le mercure ou le soufre peuvent se retrouver dans les gaz produits et doivent être évités dans les matières premières [5]. Ces propriétés seront discutées plus en détail à la section I.2.

La caractéristique commune des réducteurs est de contenir une proportion élevée de carbone afin d'assurer la réduction des oxydes du quartz. Cette apparente unité recouvre pourtant une très grande diversité de caractéristiques et de propriétés. L'ensemble des réducteurs carbonés peut être divisé en deux groupes, les réducteurs d'origine fossile (houilles, cokes, cokes de pétrole) et les réducteurs d'origine végétale (bois, charbon de bois). Les producteurs de silicium utilisent généralement des mélanges de réducteurs de différentes natures afin de répondre aux exigences du procédé et du produit. Ce choix est également dicté par la disponibilité des matières premières et leur coût en fonction des zones géographiques.

Une revue de la composition des mélanges de réducteurs utilisés à travers le monde, d'après une enquête menée par Kallfelz [9] et présentée dans le travail de thèse de Myrvågnes [10], est donnée Figure I.2 et Figure I.3.

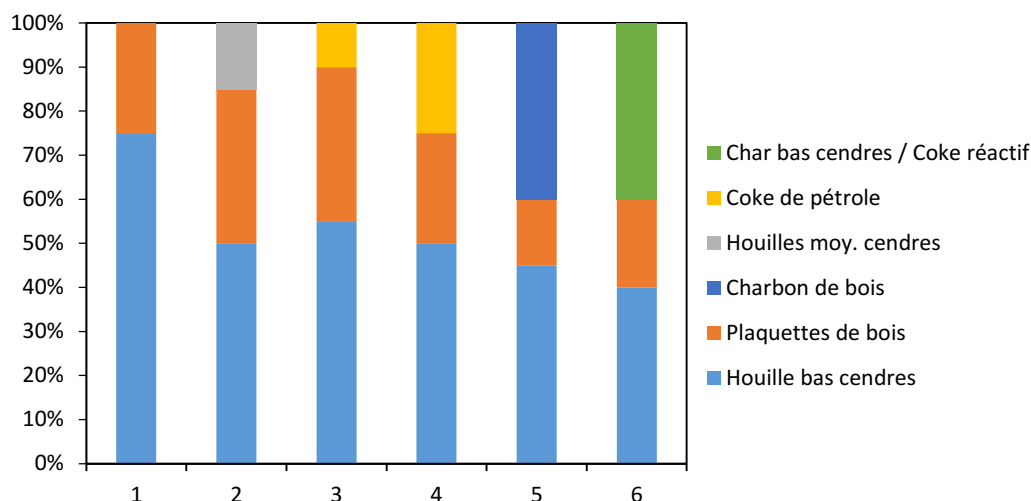


Figure 1.2 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basés sur la houille. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].

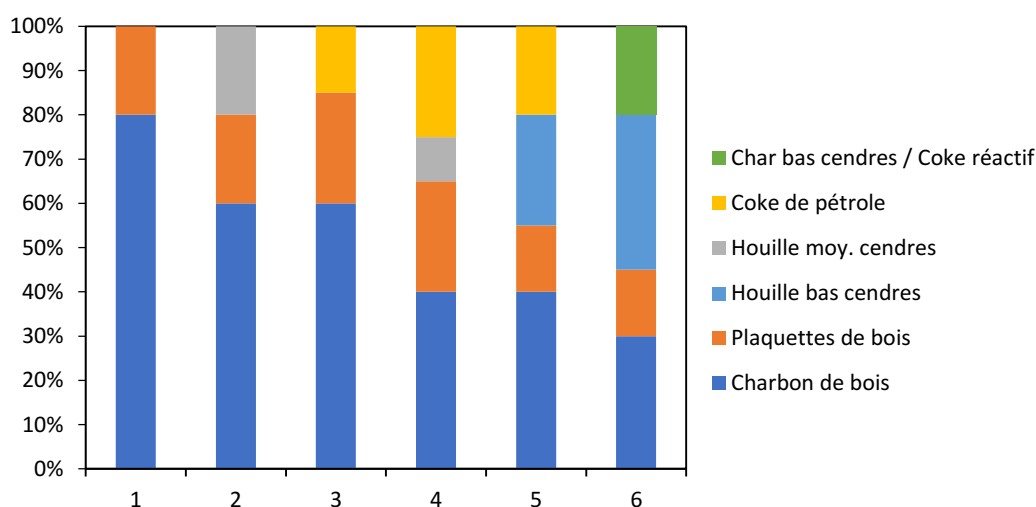


Figure 1.3 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basée sur le charbon de bois. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].

Les mélanges présentés peuvent être divisés en deux catégories principales, ceux ayant pour base le charbon de bois et ceux ayant pour base la houille. Il s'agit des deux réducteurs les plus communément utilisés dans la production du silicium. Le seul réducteur commun à tous les producteurs est le bois (environ 15-35 % du carbone fixe de la charge), utilisé pour améliorer la perméabilité de la charge. La

composition des différents mélanges reflète la disponibilité des réducteurs adaptés à la production de silicium, leur prix ainsi que l'expérience des producteurs avec certaines matières premières dans les différents pays. Les « recettes » des mélanges ont été développées empiriquement au cours des années au sein des unités de réduction.

La majorité des producteurs utilisent principalement des houilles lavées comme réducteurs, parfois complétées par du charbon de bois et/ou du coke de pétrole [11]. Certains producteurs travaillent exclusivement avec du bois et du charbon de bois sans que cela ne pose de problèmes dans le procédé [12,13]. Dans ce type de charge, de la houille et/ou du coke de pétrole sont parfois ajoutés pour des raisons techniques ou pour atteindre les spécifications chimiques du produit si le charbon de bois est trop pur.

La houille bitumineuse à haute teneur en matières volatiles est le réducteur le plus utilisé dans l'industrie du silicium du fait de sa bonne réactivité (développement d'une forte porosité lors de la montée en température au sommet de la charge des fours) et de son prix attractif (150 – 200 €/tonne). Le charbon de bois est le réducteur le plus réactif dans les fours de réduction. Il possède également la résistivité électrique la plus élevée parmi les réducteurs couramment utilisés. Le charbon de bois a une faible teneur en éléments Fe, Ti, et B, mais des teneurs élevées en P et Mn. Cependant, sa faible résistance mécanique et son prix élevé (200 – 250 €/tonne) sont un frein à son utilisation. Nous pouvons également citer ses propriétés hétérogènes, sa faible densité, les risques de réinflammation spontanée à basse température et son comportement hygroscopiques dans des environnements humides.

Très peu d'informations sont disponibles sur les caractéristiques des charbons de bois adaptées à la production du silicium, ou sur les paramètres de production associés.

1.2 Critères de performance des réducteurs pour la production de silicium

Le choix des réducteurs utilisés pour la production du silicium dépend de plusieurs facteurs techniques et économiques. Il n'existe pas de norme qui définisse exactement les spécifications des réducteurs. Des critères de sélection ont cependant été établis suite à l'expérience industrielle, complétées par des recherches scientifiques. Ces critères dépendent de l'industriel, du type de four, de sa taille, de la disponibilité et coût du réducteur ainsi que de la destination finale du silicium.

En plus des considérations économiques, les exigences générales des réducteurs pour l'électrometallurgie en général et la production du silicium plus particulièrement portent sur [5,14] :

1. leur composition chimique (humidité, carbone fixe, matière volatiles, quantité et composition chimique des cendres),
2. leur réactivité au SiO₂,
3. leurs propriétés physiques (densité, porosité, surface spécifique)
4. leur résistance mécanique,
5. leur résistivité électrique.

Ces caractéristiques et propriétés sont souvent corrélées. Elles doivent être le plus homogène possible afin de permettre une bonne marche des fours et éviter des perturbations du bilan carbone et du réglage électrique. Industriellement, la mesure des changements de la qualité des matières premières reste cependant un défi [6].

Une résistivité électrique élevée de la charge est nécessaire pour une génération importante de chaleur. Techniquement, cela est obtenu par une immersion profonde des électrodes dans la charge et par l'utilisation de matériaux à forte résistivité électrique [8,14,15]. Les réducteurs sont conducteurs de courant électrique à des degrés très différents. Leur résistivité électrique diminue avec l'augmentation de leur teneur en carbone et du degré d'arrangement de leur structure carbonée. Elle augmente avec la microporosité et quand leur granulométrie diminue [15-17]. La résistance électrique de tous les réducteurs carbonés diminue avec une augmentation de la température. Cette diminution de la résistivité ne se produit pas à la même vitesse pour tous les réducteurs. Ainsi, le charbon de bois est pratiquement isolant jusqu'à 700 °C, mais vers 1400 °C, il est assez voisin de tous les autres produits carbonés [18]. En comparaison, la houille est bien plus conductrice à ces températures. Le charbon de bois est le réducteur présentant la meilleure résistivité électrique. Le charbon de bois possédant la résistivité électrique la plus élevée parmi les réducteurs couramment utilisés pour la production du silicium, cette propriété ne sera pas étudiée dans ce travail de thèse.

Une synthèse des connaissances des différentes caractéristiques des réducteurs influençant le fonctionnement du procédé et la production du silicium est présentée dans cette section.

I.2.1 Composition chimique

La composition chimique des réducteurs couramment utilisés dans la production du silicium est présentée dans le Tableau I.1. Ces caractéristiques peuvent varier selon les producteurs en fonction de l'origine des réducteurs, de sorte que ce tableau donne simplement une idée générale des différences qui peuvent exister entre les réducteurs. Les quantités entre parenthèses pour le charbon

de bois correspondent à une qualité spéciale pour la production du silicium utilisée par l'entreprise SIMCOA (Australie) [12].

Tableau I.1 : Analyses immédiates et teneurs en éléments minéraux pour différents réducteurs classiquement utilisés dans la production du silicium. Adapté de Myrhaug [11].

	<u>Charbon de bois industriel</u>	<u>Houille métallurgique</u>	<u>Coke métallurgique</u>	<u>Coke de pétrole</u>	<u>Bois</u>
C _{fixe} (%)	75 - 85 (94)	39 - 62	81 - 95	88 - 93	20 - 26
MV (%)	15 - 25 (4)	34 - 58	2 - 5	7 - 12	70 - 75
Cendres (%)	0,5 - 10 (2)	1 - 5	1 - 10	0,05 - 1	1 - 10
Al (ppm)	100 - 6200	800 - 5700	1000 - 10000	70 - 110	50 - 100
B (ppm)	10 - 16	10 - 110	10 - 100	< 10	10 - 23
Ca (ppm)	1000 - 4000	600 - 3400	600 - 3400	< 75	600 - 1000
Fe (ppm)	100 - 1700	700 - 5200	1400 - 900	100 - 600	100 - 1400
K (ppm)	100 - 1800	75 - 1800	300 - 1800	< 75	250 - 900
Mg (ppm)	200 - 1100	80 - 1100	300 - 1400	15 - 100	75 - 200
Mn (ppm)	80 - 120	4 - 110	1 - 270	10 - 50	80 - 120
P (ppm)	80 - 300	5 - 143	1 - 160	5 - 13	20 - 110
S (ppm)	200 - 1500	1200 - 8300	3300 - 11000	20000 - 50000	100 - 1300
Ti (ppm)	10 - 300	50 - 600	60 - 400	0,5 - 50	1

Le carbone fixe du charbon de bois réducteur doit être aussi élevé que possible mais pas inférieur à 85% [17,19,20]. Une quantité plus faible de carbone fixe dans le charbon de bois implique une teneur plus élevée en cendres ou en matières volatiles.

Les composés volatiles libérés lors de la montée en température du réducteur pendant sa descente dans le four peuvent brûler au sommet de la charge, générant une chaleur intense et de grandes quantités de gaz. Il en résulte une chauffe violente de la structure supérieure du four par rayonnement, pouvant provoquer des fuites d'eau au niveau des joints de tuyauterie par exemple. Les matières volatiles peuvent aussi se retrouver dans la phase liquide et condenser sur les fixations des électrodes ou d'autres parties du four, et ainsi provoquer une corrosion accélérée de ces éléments. Par conséquent, une teneur élevée en matières volatiles peut entraîner des arrêts inattendus et des maintenances coûteuses [17,21].

Un taux de cendres élevé contribuera à un volume de laitier plus élevé résultant en une consommation d'énergie accrue par tonne d'alliage produite et une teneur élevée en impuretés dans le silicium. La plupart des impuretés introduites par les matières premières se retrouvent dans le produit final. Les principales impuretés contenues dans le silicium sont Fe, Al, Ti, Mn, C, Ca, Mg, B, P et S [22,23]. La qualité du silicium est contrôlée par une sélection rigoureuse des matières premières en fonction de

spécifications désirées. Ceci est particulièrement vrai pour les impuretés telles que Fe et Ti, qui sont plus difficiles à éliminer par affinage et ségrégation, contrairement à Al, Ca, Mg et SiC.

Certains éléments ne sont pas liés uniquement à la partie minérale des réducteurs. C'est le cas du bore et du phosphore notamment dont une partie peut être liée à la phase organique.

Une forte teneur en humidité dans les réducteurs perturbe le bilan carbone. Celle-ci doit être la plus basse et la plus homogène possible. L'humidité dans les réducteurs entraîne une augmentation de la consommation en carbone du procédé par le biais de réactions parasites et une augmentation de la consommation en énergie par évaporation. Le charbon de bois étant plus hygroscopique que les autres réducteurs, son utilisation peut poser des problèmes dans les pays humides [6].

I.2.2 Réactivité au SiO

La capacité des réducteurs à réagir avec le SiO gazeux a été le sujet d'attention d'un certain nombre d'études ces vingt dernières années. Ces études se sont concentrées sur l'analyse des propriétés des houilles utilisées dans l'industrie du silicium, la littérature concernant la réactivité au SiO du charbon de bois est quant à elle peu fournie.

La houille subit une montée en température rapide au sommet de la charge des fours et une transformation en coke/char avant de réagir avec le SiO gazeux. Le bois subit une transformation similaire en charbon de bois. Dans cette section, le gaz SiO est donc considéré comme réagissant avec du coke/char ou du charbon de bois, comme décrit par la réaction (I.5).



Cette réaction solide/gaz progresse de la surface vers l'intérieur du réducteur, formant une couche de SiC de plus en plus épaisse vers le cœur non réagi de la particule. A mesure que la réaction progresse, l'épaisseur de la couche de SiC augmente. Le SiO doit contrediffuser avec le CO à travers la couche de SiC afin de poursuivre la réaction. La conversion du réducteur en SiC augmente donc avec la porosité. La diffusion des gaz à travers la structure poreuse du réducteur est plus rapide qu'au travers des cristaux de SiC denses. La particule de SiC ainsi formée est plus dense que la particule de carbone d'origine [4,5,24].

La cinétique globale de la réaction est contrôlée par la diffusion des gaz vers l'intérieur et vers l'extérieur de la particule, ainsi que par la réaction chimique elle-même. L'étape limitante est la réaction chimique dans les premiers temps de la réaction, mais avec l'augmentation du degré de conversion et de l'épaisseur de la couche de SiC la diffusion des gaz dans la particule devient limitante.

Dans son travail de thèse, Myrhaug [11] a comparé différents modèles cinétiques pour les réactions gaz/solide et a montré que la conversion d'une particule de charbon de bois pouvait être décrite par un modèle à cœur rétrécissant. Ce modèle est aussi pertinent lorsqu'un lit de réducteur est considéré.

- Influence des caractéristiques des réducteurs sur leur réactivité au SiO

Un certain nombre de tests a été développé pour l'étude des interactions entre le SiO et le carbone avec plus ou moins de succès. Une courte revue est présentée par Myrvågnes [10]. Le test de réactivité au SiO le plus reconnu est le test « SINTEF SiO-reactivity ». Il a été développé dans les années 70 par Tuset et Raaness [25] et a été progressivement amélioré. Il est fréquemment cité dans la littérature [10,25-27]. Une description du test est donnée en annexe B.

Sur la base des nombreux tests effectués au fil des années, une classification des différents matériaux carbonés basée sur la réactivité vis-à-vis du gaz SiO a été proposée. Cette classification est illustrée Figure I.4. Les résultats du test « SINTEF SiO-reactivity » sont considérés comme représentatifs du comportement des réducteurs dans l'industrie [25,26].

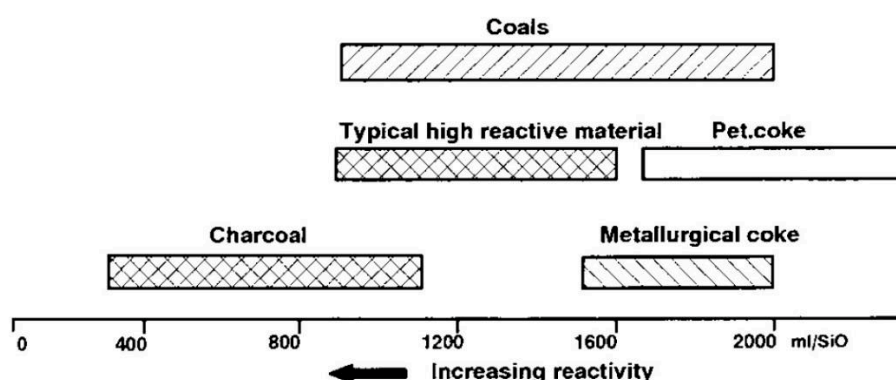


Figure I.4 : Echelle de réactivité du test « SINTEF- SiO reactivity » pour différentes gammes de réducteurs [25].

La réactivité des différents réducteurs mesurée par cette méthode peut être classée comme suit : charbon de bois > houilles > cokes métallurgiques > cokes de pétroles. Bien que la haute réactivité au SiO du charbon de bois rende ce dernier attrayant pour la production de silicium, il a été constaté que ce réducteur produisait des particules fines lors de la conversion en SiC, qui peut être dommageable pour le procédé [25,28]. Un compromis entre réactivité et maintien de la résistance est donc nécessaire.

La réactivité au SiO des réducteurs est largement contrôlée par la diffusion effective du gaz SiO dans le réducteur. La porosité d'un réducteur, plus exactement la répartition du volume de pores, peut donc

donner une idée de son comportement dans le four de réduction [29,30]. Il ne s'agit cependant pas d'un critère suffisant pour prédire avec certitude le comportement d'un réducteur [24,25]. Tous les pores ne jouent pas le même rôle dans la réaction avec le SiO. Afin de réagir au mieux avec le réducteur, le SiO doit pouvoir diffuser à travers des macropores s'adsorber sur une grande surface (généralement constituée de méso-et micropores).

Ferroglobe estime que les pores de diamètre $> 12,5 \mu\text{m}$ jouent un rôle déterminant sur la réactivité, puisqu'ils facilitent la diffusion des molécules de SiO à travers la matière carbonée, et que les pores de diamètres $< 1 \mu\text{m}$ ne participe pas à la réaction [29]. Vogli, et al. [31] ont produit des céramiques SiC poreuse par infiltration de SiO dans des charbons de bois. Ils ont observé la disparition de la porosité inférieure à $1 \mu\text{m}$ avec la transformation des charbons, indiquant une fermeture de ces pores et une limitation de l'accès au SiO. Le même type d'essai a été réalisé par Qian, et al. [32] qui considèrent le même diamètre critique de pores. Selon Myrvågnes et Lindstad [30], les pores compris entre $20 \mu\text{m}$ et 10 nm sont les plus importants pour la réactivité au SiO et selon Videm Buø, et al. [24], les parois des pores d'épaisseur supérieure à $50 \mu\text{m}$ présentent souvent du carbone n'ayant pas réagi dans le cas des réducteurs fossiles.

Une attention particulière a été apportée à l'étude pétrographique des houilles, le réducteur le plus utilisé dans la production du silicium, et des cokes/char résultant de leur transformation afin de déterminer des critères de sélection [10,24,33,34]. Les paramètres les plus importants affectant la réactivité au SiO des houilles sont les suivants : le rang de la houille, le ratio entre macéraux fusibles et infusibles, la densité apparente, la quantité et la composition des matières minérales. La quantité, la taille et la forme des pores sont déterminées par le rang et le type de la houille ainsi que par les paramètres de chauffe lors de l'introduction dans le four. Les houilles de rang élevé produisent des cokes peu poreux et plus denses. Ces cokes présentent des formes de carbone plus anisotropique qui sont moins réactifs. Les inclusions minérales dans les réducteurs ne semblent pas catalyser la réaction avec le SiO. Myrvågnes [10] a cependant montré que les inclusions minérales formées de SiO_2 dans les houilles, peuvent réagir avec le carbone à haute température. Cela produit du SiO qui réagit ensuite avec le carbone et consomme la particule depuis l'intérieur, augmentant la porosité, la surface spécifique ainsi que la réactivité au SiO. Ce paramètre peut s'avérer être le plus important pour déterminer la réactivité au SiO d'une houille.

A notre connaissance, seules deux études concernant la réactivité au SiO du charbon de bois sont disponibles. La première est le travail de thèse de Myrhaug [11] qui traite du comportement d'une particule et d'un lit de réducteurs sous une atmosphère de SiO. La seconde est une communication

succincte de Monsen, et al. [35] présentant qualitativement le lien entre la réactivité au SiO du charbon de bois et certains paramètres de pyrolyse.

Dans son travail de thèse, Myrhaug [11] s'appuie sur des observations au MEB des charbons de bois et des charbons fossiles ayant réagi totalement et partiellement avec le SiO. Les charbons de bois présentent une démarcation nette entre un cœur n'ayant pas réagi et une couche de SiC progressant de la surface vers l'intérieur. Selon l'auteur, le carbone semble plus accessible dans les fines parois cellulaires et le degré de conversion augmenterait le long des structures cellulaires parallèles (pores en canaux), indiquant un meilleur transport du SiO dans ces zones. Cependant, une corrélation entre les paramètres cinétiques du modèle et les différentes structures observées n'a pas pu être déterminée. La réactivité au SiO de 5 charbons de bois, ainsi que certaines propriétés texturales sont présentées. Les paramètres de production de ces charbons ne sont cependant pas exposés. Les auteurs ne proposent pas de conclusion concernant le lien entre les propriétés des charbons et leur réactivité au SiO, mais un certain nombre de corrélations peuvent être extraites de ces données. Une bonne corrélation est obtenue entre les valeurs de densité apparente et de porosité des réducteurs avec la réactivité au SiO déterminée par le test « SINTEF SiO-reactivity ». Une diminution de la densité apparente et une augmentation de la porosité semblent favoriser la réactivité au SiO. L'auteur a également montré qu'à dimensions égales, une particule de charbon de bois est convertie plus rapidement qu'une particule de coke/charbon minéral [11].

Dans leur communication, Monsen, et al. [35] présentent une corrélation entre les paramètres de production du charbon de bois de pin et sa réactivité au SiO déterminé par le test « SINTEF SiO-reactivity ». Les auteurs ne présentent pas les caractéristiques physico-chimiques des charbons de bois produits. Les charbons produits avec une vitesse de chauffe faible (de l'ordre de 1 à 5°C.min⁻¹) présentent de meilleurs résultats que ceux produit avec une vitesse de chauffe plus élevée (de l'ordre de 10 à 15 °C.min⁻¹). Les meilleurs résultats ont été obtenus généralement pour les charbons de bois produit avec un temps de séjour le plus court à la température finale de pyrolyse, cette dernière ne semblant pas influencer sur la réactivité au SiO dans la gamme considérée (350 – 550 °C). Les charbons de bois produits à pression élevée (1MPa) sont classés comme très réactifs selon l'échelle du test « SINTEF SiO-reactivity ».

I.2.2.a Relation entre réactivité au SiO et réactivité au CO₂

Le test développé par le SINTEF est coûteux et complexe à réaliser, une méthode d'analyse plus simple qui pourrait être utilisée en routine est donc souhaitable [36]. Une méthode couramment utilisée pour évaluer la réactivité des réducteurs en métallurgie est la réactivité au CO₂ [20]. Cette méthode consiste

à mesurer la perte de masse d'un échantillon pendant un temps défini sous un courant de CO_2 selon la réaction (I.6).



Les mécanismes mis en jeu lors de ce test diffèrent cependant de ceux liés à la réactivité au SiO. Ce test est basé sur la gazéification des réducteurs en présence de gaz oxydant dans lesquels les particules de carbone sont progressivement consommées en surface et à l'intérieur de la particule. Le volume des pores, la surface spécifique et la diffusivité augmentent à mesure que la réaction avance. La vitesse de réaction reste constante et peut même augmenter dans les premiers temps de la réaction. Lorsque le carbone réagit avec le SiO, l'inverse se produit comme décrit à la section I.1.2. Le produit de réaction alors obtenu est un solide plus dense avec une porosité plus faible que la particule de carbone d'origine. La surface du carbone participant à la réaction est progressivement recouverte d'une couche de SiC, et la cinétique de la réaction diminue avec l'augmentation du degré de conversion [25].

Tuset et Raaness [25] ont reporté la réactivité au CO_2 de différents réducteurs carbonisés à 1100 °C et 1650 °C en plus de la réactivité au SiO. Ils ont constaté que pour des réducteurs peu ou très réactifs, les réactivités des agents réducteurs vis-à-vis du SiO ou du CO_2 étaient similaires. Cependant, ils ont trouvé des discordances entre les résultats donnés par les tests de réactivité pour les agents réducteurs de réactivité moyenne. Paull et See [28] ont réalisé un test similaire à celui du SINTEF. La différenciation des différents réducteurs vis-à-vis de leur réactivité au SiO est cependant faible du fait de problème de maintien en température. Les auteurs ont tout de même observé une corrélation qualitative entre réactivité au CO_2 et réactivité au SiO. A ce jour, la corrélation entre réactivité au SiO et réactivité au CO_2 n'est pas certaine.

I.2.3 Densité et porosité

Isbaex [37] a étudié l'influence de la densité du charbon de bois sur la production du silicium à partir de retours de producteurs brésiliens. Ceux-ci rapportent une diminution de la consommation électrique des fours de réduction (de 13,37 à 10,87 MWh/t Si) avec une augmentation de la densité apparente du charbon de bois (de 199 à 230 kg/m^3) accompagné d'une consommation accrue des électrodes, ainsi qu'une augmentation de 27,52 % de la production de silicium. Lorsqu'un charbon de bois de faible densité est utilisé, un volume plus important de charbon doit être introduit dans le four, diminuant sa productivité. Le charbon de bois occupe alors un volume plus important que le quartz dans le four, associé à la faible résistance mécanique charbon de bois et la génération de particules fines subséquente, cela entraîne une ségrégation de la charge et l'apparition de vides. Ces facteurs

affectent négativement la résistance à l'arc électrique, entraînant une consommation plus importante des électrodes et de la consommation d'énergie spécifique, en forçant la charge à rester plus longtemps dans le four. Il est alors nécessaire d'ajouter une charge de quartz supplémentaire entre les électrodes pour équilibrer la résistance électrique de la charge. Ainsi, le quartz ajouté ne peut pas être complètement réduit, générant des scories de quartz fondues. L'utilisation d'un charbon de faible densité entraîne de plus des efforts opérationnels plus importants pour les opérateurs. Selon Isbaex [37] la densité apparente du charbon doit être la plus élevée possible mais pas inférieure à 250 kg.m^{-3} , sans pour autant porter préjudices aux autres propriétés du réducteur, notamment sa réactivité au SiO.

I.2.4 Résistance mécanique

Les réducteurs utilisés pour la production du silicium doivent présenter une bonne résistance mécanique aux différentes contraintes afin d'éviter la génération de fines et le tassement de la charge. Cette résistance est particulièrement importante lors des étapes de transport, de manutention et de stockage. Les particules fines produites durant ces étapes sont des matières premières perdues, entraînant un surcoût important. Les réducteurs qui se détériorent durant leur transport de la zone de stockage à l'introduction dans le four produisent des particules fines qui entraînent à leur tour une diminution de la porosité de la charge dans le four [18].

Si la granulométrie des réducteurs est trop élevée, la charge sera poreuse, mais la surface d'échange entre le gaz SiO et les réducteurs sera faible. Si les particules de carbone sont trop fines, elles affectent la distribution des gaz dans la charge et peuvent favoriser la création de passages préférentiels pour les gaz, entraînant une forte diminution du rendement du procédé. La granulométrie des réducteurs utilisés pour la production du silicium se situe dans la fourchette 1 -30 mm selon Schei, et al. [4]. Cependant, pour le charbon de bois la fourchette 6 – 40 mm est généralement considérée dans l'industrie [12,13,17,38]. La taille minimale critique pour le charbon de bois pour éviter les envolements est de 1,5 mm [4]. De manière générale, les particules de charbon de bois inférieur à 6 mm doivent être évitées dans le procédé [17].

Il n'y a pas, à notre connaissance, de spécifications précises sur la résistance mécanique des réducteurs pour la production du silicium. Cela s'explique probablement par le fait qu'une grande partie des réducteurs utilisés sont d'origine fossile et s'apparentent à des roches. L'expérience industrielle a montré que ces matériaux possèdent généralement une très bonne résistance mécanique contrairement au charbon de bois qui est un matériau considéré comme fragile [39].

En conclusion de cette partie I.2, les principales caractéristiques et propriétés du charbon de bois à considérer pour un usage comme agent réducteur dans la production du silicium métallurgique sont donc : le taux de carbone fixe, la teneur et la composition des cendres, la densité, la résistance mécanique et la réactivité. Ces propriétés seront regroupés sous le terme Propriétés comme Agent Réducteur (PAR) dans ce travail de thèse.

I.3 La production du charbon de bois

La pyrolyse est la dégradation d'un composé hydrocarboné sous le seul effet de la chaleur (sous atmosphère inerte). Les produits de la pyrolyse sont nombreux et peuvent être regroupés en trois phases : solide, liquide et gazeuse. Le produit solide de la pyrolyse est un résidu carboné poreux communément appelé char. Le terme charbon de bois est la dénomination traditionnelle pour le char obtenu par pyrolyse du bois. Le terme biochar peut également se rencontrer dans la littérature, il désigne un char de biomasse dont l'utilisation finale est l'amendement des sols. Le terme biocoke est utilisé plus rarement pour une utilisation dans la sidérurgie, généralement pour des produits qui sont un mélange de charbon de bois et de coke métallurgique.

La pyrolyse de biomasse a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Cette section présente une synthèse des différentes connaissances concernant les mécanismes du procédé de pyrolyse et les paramètres influant sur la production de charbon de bois ainsi que sur ses propriétés physico-chimiques.

I.3.1 Le bois, une biomasse lignocellulosique

Le terme biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine animale, bactérienne ou fongique. Dans le domaine de la biomasse-énergie, les biomasses d'origine végétale peuvent être regroupées en trois groupes suivant les procédés de conversion :

- La *biomasse lignocellulosique* : Elle est riche en cellulose, hémicellulose et lignine, comme le bois, les résidus verts, la paille, la bagasse de cannes à sucre, le fourrage, etc. La voie de valorisation la plus adaptée pour ce type de biomasse est la voie sèche dite thermochimique. (torréfaction, pyrolyse et gazéification).
- La *biomasse à glucide* : Elle est riche en substance glucidique facilement hydrolysable, comme les céréales, les betteraves sucrières, la canne à sucre. La valorisation de ces biomasses se fait par fermentation ou distillation et correspond à la voie de conversion biologique.
- La *biomasse oléagineuse* : Elle est riche en lipides, comme le colza, le palmier à huile et le jatropha. Elle peut être utilisée comme carburant. Il existe deux familles de biocarburants : les

esters d'huiles végétales et l'éthanol. Ces derniers sont généralement obtenus par un pressage ou une extraction chimique.

La suite de ce document se concentre sur la biomasse lignocellulosique et en particulier le bois, couramment utilisé dans l'industrie pour la production de charbon de bois.

I.3.1.a Observation microscopique du bois

Le bois est composé d'un assemblage de tissus, qui sont issus de la croissance, de la différenciation et de la mort de cellules organisés pour établir une structure fonctionnelle. Les propriétés du bois varient selon le type d'essence, les conditions de croissance et le taux d'humidité. Une très forte hétérogénéité de ses propriétés s'observe d'une essence à l'autre, d'un arbre à l'autre de la même essence, et également au sein d'un même arbre.

Il est d'usage d'effectuer les observations suivant des plans de coupe privilégiés. Ces plans sont : le plan transversal, perpendiculaire à l'axe de la tige et sur lequel sont observés les cernes annuels ; le plan radial, passant au centre de la tige ; et le plan tangentiel qui est excentré, parallèle à l'axe de la tige et tangent aux cernes annuels. Les trois directions, axiale (L) radiale (R) et tangentielle (T), sont les directions d'anisotropie du bois. L'examen microscopique des trois sections permet de définir l'organisation des cellules caractéristiques du plan ligneux et ainsi d'identifier un bois.

Il est possible de distinguer nettement deux grands groupes d'arbres (résineux et feuillus) à l'échelle microscopique. La structure du bois des résineux (conifères) est relativement simple et uniforme (Figure I.5). La structure du bois des feuillus est beaucoup plus complexe, le nombre d'éléments constitutifs est plus grand et leur agencement plus variable (Figure I.6).

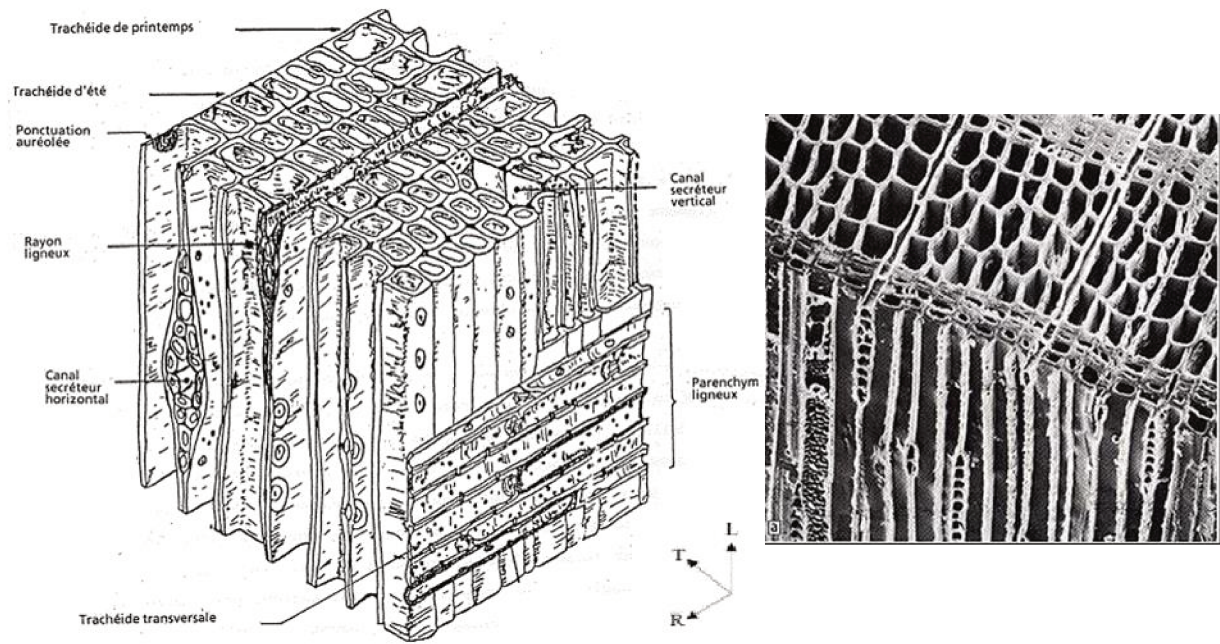


Figure 1.5 : Schéma (gauche) et vue au microscope optique à balayage (droite) de la structure microscopique d'un bois résineux (épicéa) [40].

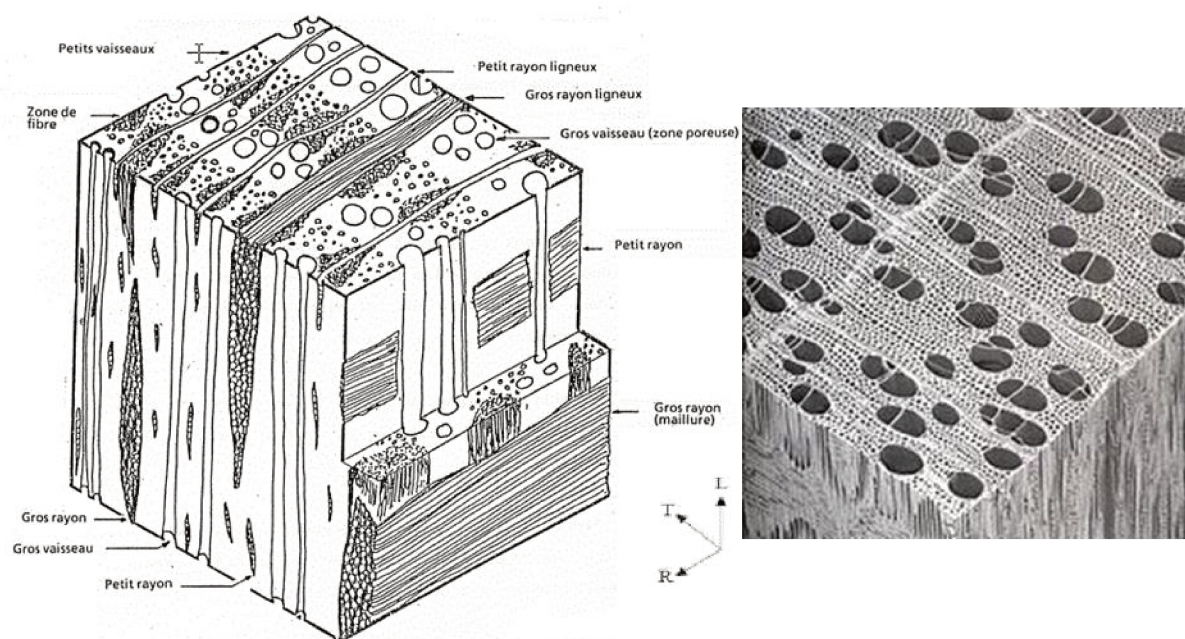


Figure 1.6 : Schéma (gauche) et vue au microscope optique à balayage (droite) de la structure microscopique d'un bois feuillu (chêne) [40].

I.3.1.b Composition du bois

Comme pour tous les végétaux, les cellules du bois sont confinées à l'intérieur d'une paroi cellulaire rigide qui constitue le squelette de son organisme. Cette paroi est composée essentiellement de trois polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

- Composition élémentaire du bois

Comme tous les matériaux organiques, le bois est principalement composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et dans une moindre mesure d'azote. Il contient également un faible taux de matière minérale constituant les cendres. La composition élémentaire moyenne des bois est présentée au Tableau I.2.

Tableau I.2 : Composition élémentaire du bois [41].

Elément	Fraction massique sur sec (%)		
C	50,9	±	2,0
H	6,1	±	0,4
O	42,6	±	2,6
N	0,4	±	0,4
Cendres	2,5	±	4,4

La forte teneur en oxygène du bois entraîne une diminution de son pouvoir calorifique par rapport à celui des combustibles fossiles, et il contient peu d'azote et seulement des traces de soufre (contrairement aux combustibles solides).

Il contient également des éléments inorganiques absorbés sous forme de sels minéraux par le bois, dans lesquels ils remplissent des fonctions variées. L'essentiel des matières inorganiques se retrouve sous forme oxydée dans les cendres de combustion. Les principaux minéraux retrouvés dans les cendres sont le calcium, le sodium, le potassium et le silicium. D'autres éléments comme le phosphore, le chlore, des métaux alcalins, des métaux alcalinoterreux (magnésium) et des métaux de transitions (cuivre, fer, zinc, manganèse, etc.) sont également rencontrés. La teneur en cendres du bois est faible en comparaison à celles des charbons fossiles.

- Composition moléculaire du bois

Les éléments mentionnés précédemment se combinent pour former les principaux constituants moléculaires du bois : cellulose, hémicelluloses et lignine. Ces composants sont étroitement associés dans les parois cellulaires, si bien qu'il est difficile de les isoler séparément. Une description complète

des trois polymères composant le bois et de leur décomposition lors de la pyrolyse est donnée par Rousset [42] et Milhé [43]. La synthèse suivante se base sur leurs travaux bibliographiques.

- La cellulose

La cellulose est le composé majeur présent dans le bois, elle est de fait l'élément principal des parois des cellules des végétaux. Elle constitue la structure des parois cellulaires du bois. C'est un homopolymère de haute masse molaire (entre $1,5 \cdot 10^4$ et $2,5 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹) dont l'unité de base est le glucose (ou plus exactement un dimère du glucose : le cellobiose). De formule générale (C₆H₁₀O₅)_n, elle se compose d'une longue chaîne dont le degré de polymérisation peut atteindre 10 000 pour le bois.

- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les seconds constituants chimiques majeurs du bois majeur, ce sont des polyoses (polysaccharides). Il s'agit d'une classe de polymères très variés (nombreux monomères et nombreux branchement différents) de basse masse molaire composés de sucres divers en C5 (pentoses) ou C6 (hexoses). Les chaînes sont moins longues que celles de la cellulose, avec un degré de polymérisation inférieur à 200, mais sont en revanche d'avantage ramifiées. En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe. De fait ces polymères sont mal définis. Leur structure dépend de la nature de la biomasse étudiée ainsi que de leur rôle physiologique. En effet, les hémicelluloses n'ont pas les mêmes composants principaux selon leur position dans la structure cellulaire de la biomasse considérée.

- Les lignines

Les lignines, qui constituent la matrice rigide des parois cellulaires, sont un ensemble de polymères phénoliques complexes et mal définis. Leurs compositions sont dépendantes des espèces et des conditions environnementales régnant lors de la croissance de la plante. Elles résultent de la polymérisation de trois alcools phénoliques. Les lignines possèdent une structure aromatique complexe et irrégulière, encore méconnue à ce jour en raison des difficultés à l'isoler des autres composés du bois sans la dégrader

Le bois contient également des composés organiques volatils nommés extractibles. Ces molécules peuvent être extraites du bois à l'aide de solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). La teneur et la composition de ces extractibles varient fortement d'une essence à l'autre, les résineux en contenant généralement plus que les feuillus. Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage dans le bois, les extractibles déterminent l'odeur, la couleur et la résistance aux agents de dégradation biologique (microbes, insectes, champignons).

Les compositions moyennes des deux grandes familles de bois pour ces composés sont présentées au Tableau I.3. Ces compositions sont variables en fonction de l'espèce, de l'origine, de l'âge et du mode de culture. Les feuillus ont des proportions plus élevées en cellulose et hémicelluloses alors que les résineux ont une plus grande proportion en lignine.

Tableau I.3 : Répartition moyenne massique des constituants du bois de résineux et de feuillus [41].

Constituants	Résineux			Feuillus		
Cellulose	42	±	2	45	±	2
Hémicellulose	27	±	2	30	±	5
Lignine	28	±	3	20	±	3
Extractibles	3	±	2	5	±	5

L'agencement des différents constituants d'une fibre de bois sont présentées (Figure I.7). La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre, les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses, les jonctions inter-fibres sont composées presque exclusivement de lignine. A l'état naturel, les fibres sont liées entre elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines.

La cellulose confère de bonnes propriétés mécaniques au bois, l'hémicellulose et la lignine servent de barrière chimique et biologique, en plus d'apporter une résistance radiale aux fibres du bois.

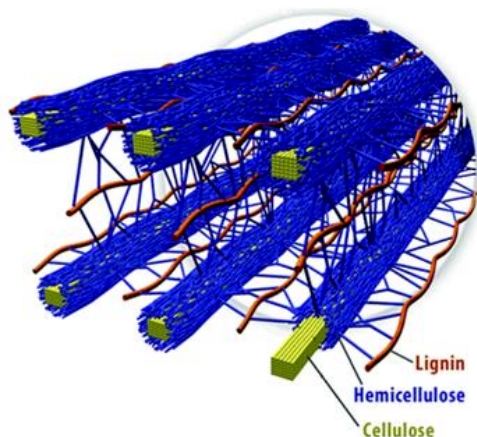


Figure I.7 : Représentation schématique d'une fibre de biomasse lignocellulosique [44].

I.3.2 La pyrolyse du bois

I.3.2.a Définition

La pyrolyse est une décomposition thermique d'un composé hydrocarboné en l'absence d'oxygène. La pyrolyse du bois, biomasse lignocellulosique, peut être considérée comme la somme de deux types de réactions :

- La *pyrolyse primaire* : il s'agit de l'ensemble des réactions de décomposition des polymères du bois sous l'effet de la chaleur. Elle se caractérise par une perte de masse du solide. Les biomasses lignocellulosiques étant constituées d'un ensemble complexe de polymères, ceux-ci subissent des réactions de plusieurs types conduisant à l'émission de composés organiques et de gaz légers. Le solide résiduel est une matrice poreuse riche en carbone, le charbon (ou char).
- Les *réactions secondaires* : il s'agit de l'ensemble des réactions que subissent les composés organiques issus de la pyrolyse primaire, tels que le craquage des vapeurs en phases gazeuse (réactions homogènes) ou la repolymérisation au contact d'un solide (réactions hétérogènes). Elles peuvent conduire à une modification importante des produits de la pyrolyse primaire.

Les mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse de biomasse sont multiples et complexes. Elle peut être représentée par le schéma simplifié proposé par Miller et Bellan [45] (Figure I.8). Le bois est dégradé selon trois réactions primaires compétitives (1-3). Elles produisent des gaz incondensables, des vapeurs condensables et du charbon. La fraction liquide obtenue après condensation des vapeurs est composée d'une phase aqueuse et d'une phase lourde, les goudrons. Les goudrons peuvent subir des réactions secondaires (4-5) pour reformer des gaz ou du charbon.

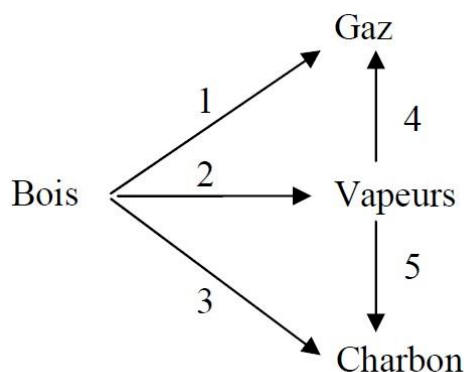


Figure I.8 : Schéma réactionnel de la pyrolyse du bois [45].

I.3.2.b Les différents types de pyrolyse

En fonction des paramètres opératoires, il est possible de distinguer plusieurs types de pyrolyse. En effet, les ruptures des liaisons complexes et les processus de réarrangement dans les polymères constituant la biomasse conduisent à une grande quantité de produits, dans des proportions très sensibles aux conditions opératoires. Des faibles températures et des temps de séjour de vapeur longs favorisent la production de charbon de bois. Des températures élevées et des temps de séjour plus longs augmentent la conversion de la biomasse en gaz. Les températures modérées et un temps de séjour de vapeur court sont optimaux pour produire des liquides. La répartition de ces produits dépend aussi de la vitesse de chauffe, qui si élevées favorise la production de vapeurs [46].

Les procédés de pyrolyse peuvent être qualifiés de *pyrolyse conventionnelle* ou *pyrolyse rapide*, selon les paramètres du procédé. La pyrolyse conventionnelle peut également être appelée pyrolyse lente. Les termes «pyrolyse lente» et «pyrolyse rapide» sont arbitraires et ne sont pas définis avec précision, notamment en ce qui concerne les temps de séjour et les vitesses de montée en température [47].

- La pyrolyse lente ou conventionnelle

Egalement nommé carbonisation, c'est le procédé traditionnellement utilisé pour la production de charbon de bois dans différents types de réacteurs [48]. En général cette pyrolyse lente est effectuée à des températures entre 400 et 600 °C, une augmentation de la température entraîne une diminution du rendement en charbon [48]. De faibles vitesses de chauffe ($< 10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) permettent de maximiser le rendement en charbon : plusieurs liaisons chimiques restent stables pendant la pyrolyse de sorte que la structure des polymères est peu affectée. Cela favorise les réactions de réarrangement de la matrice carbonée, elle devient plus stable et par la suite inhibe la formation de composés volatils [49]. Les temps de séjours long des vapeurs permettent aux constituants de celles-ci de continuer à réagir.

Industriellement, elle est généralement réalisée dans de larges fours ou cornues. Le rendement en charbon se situe aux alentours de 30 %.

- La pyrolyse rapide

Elle se caractérise par une vitesse de chauffe élevée ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) et des transferts de chaleur rapide. La biomasse se décompose rapidement pour former principalement des vapeurs et un peu de charbon et de gaz. Après refroidissement et condensation des vapeurs, un liquide, nommé huile de pyrolyse ou bio-oil se forme. Sa valeur énergétique atteint environ la moitié de celle des combustibles fossiles conventionnels. La pyrolyse rapide impose de travailler avec des biomasses finement broyées ($< 3\text{ mm}$), une température de pyrolyse contrôlée précisément aux alentours de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un temps de séjour très faible des vapeurs ($< 2\text{ s}$) pour éviter leur craquage ou leur recombinaison ainsi qu'un refroidissement rapide de celles-ci. Les rendements en huiles se situent entre 60 et 75 %, de 15 à 25 % pour le charbon et de 10 à 20 % pour les gaz non condensables selon le type de procédé et de la biomasse utilisée. Elle est généralement réalisée dans des réacteurs à lit fluidisé [46]. Pour ces vitesses de chauffe élevées, plusieurs types de liaisons chimiques sont simultanément rompues, ce qui conduit à la libération de nombreux composés volatils avant que les réactions de réarrangement ne se produisent [49].

Le Tableau I.4 présente la distribution des produits de pyrolyse et des principaux procédés de conversion thermochimique de la biomasse. Trois produits sont générés mais les proportions peuvent être modifiées sur une large plage en ajustant les paramètres du procédé.

Tableau I.4 : Rendements en produits des principaux procédés de conversion thermochimique [46].

<u>Technologie</u>	<u>Conditions opératoires</u>	<u>Solide</u>	<u>Liquide</u>	<u>Gaz</u>
Pyrolyse rapide	$500\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps de séjour court des vapeurs (1 s)	12 %	75 %	13 %
Pyrolyse intermédiaire	$500\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps de séjour des vapeurs (10 – 30 s)	25 %	50 % (2 phases)	25 %
Pyrolyse lente (carbonisation)	$400\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps de séjour long du solide (heures/jours)	35 %	30 %	35 %
Gazéification	$750 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	10 %	5 %	85 %
Torréfaction	$290\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps de séjour du solide (10 – 60 min)	80 % (bois torréfié)	0 – 5 %	20 %

La suite de ce document traite de la pyrolyse lente du bois, qui permet la production préférentielle de charbon de bois.

I.3.2.c Etapes et mécanismes de la pyrolyse lente du bois.

De nombreux chercheurs ont étudié les mécanismes de dégradation en conduisant la pyrolyse sous différentes conditions, des modèles cinétiques ont été développés [50]. La décomposition des différents constituants de la biomasse a été étudiée [49] ainsi que l'évolution des propriétés des différents produits [20,48]. Il n'existe cependant à ce jour aucun modèle permettant de prédire avec exactitude les propriétés du résidu carboné du fait du caractère très hétérogène de la biomasse.

De grandes tendances peuvent être observées quant aux produits de décomposition d'une biomasse lignocellulosique. Une biomasse riche en cellulose va produire principalement des huiles par le biais de réactions endothermiques. Une plus grande proportion de lignine et d'hémicellulose offrira un meilleur rendement en charbon et en gaz incondensables grâce à des réactions globalement exothermique (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Caractéristiques des produits issus de la pyrolyse des différents constituants du bois [43].

<u>Constituant</u>	<u>Résidu solide</u>	<u>Chaleur de réaction</u>
Cellulose	5 - 10 %	Endothermique
Hémicellulose	25 - 35 %	Exothermique
Lignine	35 – 45 %	Exothermique

Lors de la montée en température du bois à vitesse de chauffe modérée, plusieurs phénomènes peuvent être différenciés en fonction de la température [49,51] :

- Jusqu'à 200 °C, les réactions sont limitées. Cette étape endothermique correspond au séchage du bois, période au cours de laquelle peuvent être éliminés quelques composés volatils entraînés par la vapeur d'eau. Aucune modification majeure de la structure chimique ne se produit.
- De 200 °C à 280 °C, les réactions endothermiques dominent. Les constituants les moins stables du bois se décomposent et provoquent un dégagement de molécules oxygénées : CO, CO₂, vapeur d'eau, acide acétique, acide formique, méthanol, etc. Le résidu n'est pas encore du charbon, mais du bois dit « torréfié ».
- A partir de 280 °C, les réactions exothermiques dominent. Des dégagements gazeux se produisent, contenant encore des gaz oxygénés, en quantité plus faible toutefois, ainsi que des hydrocarbures légers (méthane, éthane, éthylène). Parallèlement, la formation d'acide acétique, de méthanol, d'acétone, etc. s'accompagne de celle de goudrons légers. Le résidu solide est du charbon mais sa teneur en carbone fixe est inférieure à 80 %.

- d. De 380 à 500 °C, les gaz formés sont principalement constitués d'hydrocarbures. Parallèlement, les vapeurs s'enrichissent en goudrons lourds. Une forte perte de masse se produit durant cette phase. Une diminution du nombre de liaisons O-H, C-O et C-H aliphatiques et une augmentation des noyaux aromatiques sont observées. Les fonctions chimiques les moins stables, converties en premier, sont celles qui contiennent de l'oxygène. Lors de cette phase, la composition chimique du matériel lignocellulosique est fortement modifiée, ainsi que sa structure, qui voit augmenter sa proportion en motifs aromatiques.
- e. Au-delà de 500 °C une faible et progressive perte de masse se produit. La quantité de gaz produit est moins importante mais plus riche en hydrogène. Les principales molécules dégagées sur cette gamme de température sont les gaz incondensables CO, CH₄ et H₂. Les fonctions oxygénées résiduelles sont éliminées et la structure du charbon devient plus aromatique. À 800 °C les liaisons O-H, C-H aliphatique, C-O, C=O et C=C non conjuguées ont disparues. La structure du carbone se réarrange, formant des cristallites graphitiques.

De multiples réactions se déroulent durant ces étapes ; différentes liaisons chimiques dans les polymères se brisent, ce qui provoque la formation de composés volatils et un réarrangement dans la matrice carbonée. Ce sont les mécanismes primaires de pyrolyse. Après leur formation, certains composés volatils sont instables et peuvent subir des réactions secondaires.

Les mécanismes primaires de pyrolyse sont communément regroupés en trois classes [49] :

- La *formation du charbon* : Il s'agit de la conversion de la biomasse en un résidu carboné nommé charbon, qui présente une structure aromatique polycyclique. Des réactions permettant la formation de cycles, puis de noyaux aromatiques supplémentaires contribuent à la formation du charbon. Ensuite, un réarrangement des noyaux aromatiques conduit à une plus forte réticulation entre ces noyaux aromatiques et une plus haute stabilité thermique. L'ensemble de ces réactions associé à la formation du charbon s'accompagne généralement d'un dégagement de molécules volatiles de faibles masses molaires (H₂O et gaz incondensables).
- La *dépolymérisation* (ou hydrolyse) : Cette réaction consiste en la rupture des liaisons entre les monomères, unités constitutives des polymères. Au long de la dépolymérisation, les molécules formées contiennent de moins en moins d'unités monomères jusqu'à n'en contenir que quelques unités (oligomères). La dépolymérisation se poursuit jusqu'à ce que la molécule formée devienne volatile et se dégage de la matrice solide.
- La *fragmentation* : Elle désigne la rupture des liaisons covalentes du polymère, ainsi qu'au sein des monomères. Cette réaction est généralement favorisée par des températures de pyrolyse

élevées auxquelles de nombreuses liaisons chimiques sont instables. Les produits de la fragmentation sont généralement des molécules à courtes chaînes et de faibles masses molaires (gaz incondensables et une variété de composés volatils condensables).

Les mécanismes secondaires correspondent aux réactions secondaires que subissent les produits issus des réactions primaires. Lorsque les composés volatils ne sont pas stables dans les conditions de température du réacteur, ils peuvent subir des réactions de craquage ou de recombinaison.

- Les *réactions de craquage* désignent la rupture des liaisons chimiques au sein du composé volatil, qui débouche sur la formation de composés de masse molaire plus faible.
- La *recombinaison* (ou recondensation) désigne la combinaison de composés volatils débouchant sur un composé de masse molaire plus élevée, qui peut ne plus être volatil. Quand la recombinaison se produit dans les pores d'un polymère, cette réaction peut mener à la formation de charbon secondaire (carbone pyrolytique). Les réactions secondaires peuvent être catalysées à la surface du charbon, du réacteur ou d'éventuels catalyseurs. Dans le cas de la recombinaison ces réactions peuvent entraîner un dépôt à la surface du catalyseur.

I.3.3 Les caractéristiques physico-chimiques du charbon de bois

Le charbon de bois est le résidu solide résultant de la pyrolyse du bois. C'est un matériau complexe, non organisé, très poreux et contenant un très grand nombre de fonctions chimiques. Il contient, outre le carbone, son constituant majeur, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote et diverses espèces minérales. Les caractéristiques fondamentales du charbon peuvent être classées en trois catégories principales [52] :

- Les propriétés texturales
- Les propriétés structurelles
- Les propriétés chimiques

Les différentes caractéristiques physico-chimiques du charbon de bois dépendent de ces propriétés.

I.3.3.a Propriétés texturales

La texture poreuse du charbon de bois réfère à la géométrie de la porosité dans le matériau. Elles dépendent non seulement de la biomasse de départ, mais aussi des conditions de pyrolyse. Le degré d'altération de la structure originale de la biomasse à travers le réarrangement structurelle, l'attrition, et la formation de fissures dépend des conditions de traitement thermique auxquelles elle est exposée [53]. Le charbon résultant de la décomposition thermique en pyrolyse lente d'une biomasse conserve globalement les caractéristiques texturales intrinsèques de cette dernière. La décomposition

thermique conduit à une perte de masse de la biomasse initiale et un rétrécissement de son volume. Une partie des constituants solides se décompose en goudrons et gaz aboutissant à un solide plus poreux [54,55].

La Figure I.9 présente une photographie MEB de charbon de bois d'eucalyptus, la structure cellulaire du bois d'origine est nettement observable.

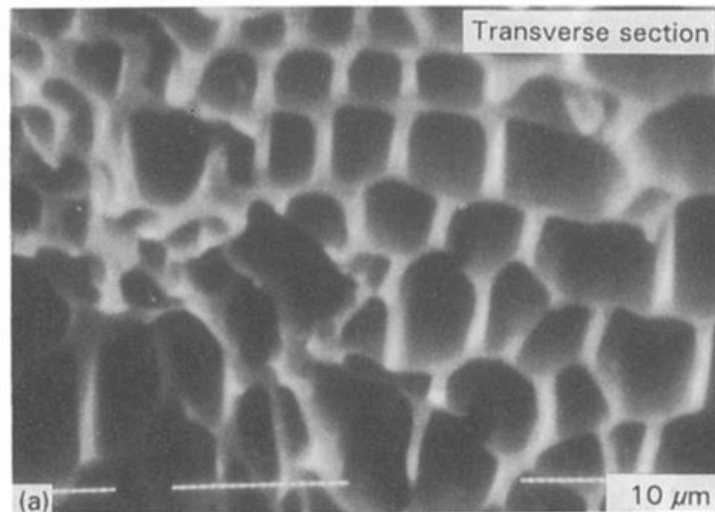


Figure I.9 : Photographie MEB de charbon de bois d'eucalyptus [54].

La porosité interne du charbon est généralement non uniforme. Au sein d'un charbon de bois, il peut y avoir une large distribution de la taille des pores résultant de la structure anisotrope du bois d'origine et des conditions de pyrolyse. Les pores peuvent être de tailles différentes, fermés ou ouverts, connectés ou non [56]. La classification de la tailles des pores de l'IUPAC [57] définit trois classes pour les solides : (i) les macropores avec diamètre moyen supérieur à 50 nm, (ii) les mésopores avec un diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, et (iii) les micropores qui ont un diamètre inférieur à 2 nm.

L'utilisation des images MEB permet d'appréhender la distribution poreuse, ainsi que la taille et la forme des pores pour la macroporité et la mésoporosité. Kumar et Gupta [54] ont observé trois types de pores pour le charbon de bois dans cette gamme de pores (Figure I.10) :

- les pores provenant des vaisseaux du bois,
- les pores provenant des cellules fibreuses,
- les pores formés à la surface des vaisseaux pendant la pyrolyse par la dévolatilisation des matières volatiles.

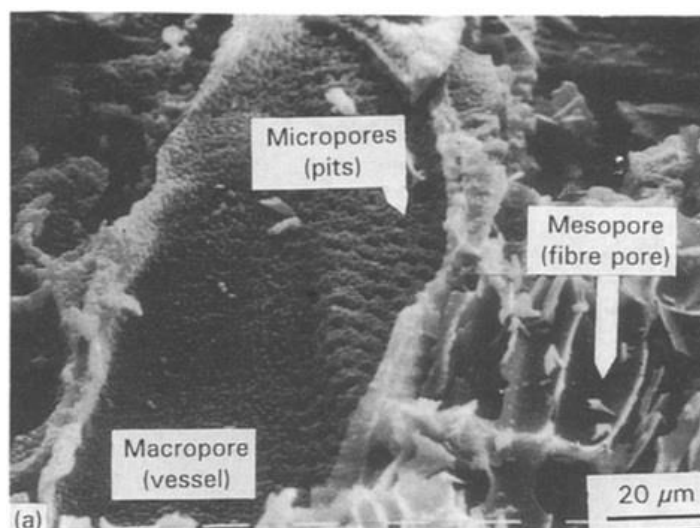


Figure I.10 : Photographie MEB de charbon de bois d'acacia (les dénominations utilisés par les auteurs ne correspondent pas à la classification de l'IUPAC) [54].

Néanmoins, la microporosité ne se distingue pas par cette technique. Les techniques d'absorption des gaz sont préférées pour l'évaluation de la microporosité, qui est liée à la structure du charbon de bois (voir paragraphe I.3.3.b) et de laquelle dépendent grandement la porosité et la surface spécifique des charbons de bois.

I.3.3.b Propriétés structurelles

La structure du charbon réfère à l'arrangement géométrique des atomes qui le constituent. Le charbon de bois possède une structure moléculaire globalement amorphe avec des composés aromatiques de structures cristallines distribués et arrangés aléatoirement. Les autres composants qui complètent la matrice du charbon sont des composés aromatique-aliphatiques de structure complexe (incluant les matières volatiles résiduelles) et les composés minéraux (cendres inorganiques). Le tout est complété par des vides sous formes de pores (macro-, méso-, micro-pores) ou de fissures, et par la morphologie des cellules d'origine [48,53].

La structure carbonée du charbon de bois est donc constituée de paquets de plans graphitiques (feuillets aromatiques ou graphènes) de taille variable et de structure turbostratique (rotation aléatoire et absence de symétrie selon l'axe d'empilement des plans carbonés). Ces structures ne donnent pas lieu à un ordre tridimensionnel à longue distance en raison de la présence de défauts atomiques et d'imperfections dans l'empilement des plans (Figure I.11).

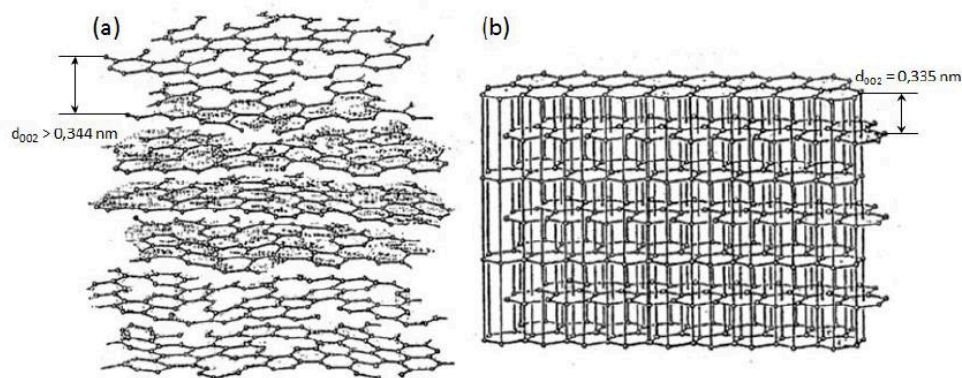


Figure I.11 : Illustration de l'aspect ondulé d'un carbone turbostratique (a) par rapport à un monocristal de graphite (b) [58].

Il existe néanmoins, localement, des domaines au sein desquels les atomes s'ordonnent suivant des couches planes, empilées de façon parallèle et équidistante. Ces séquences d'empilement constituent les Unités Structurales de Base (USB) et sont assimilés à des cristallites [59]. Les plans graphitiques sont plus étendus que les USB mais présentent des ondulations par rapport à la structure parfaitement plane du graphite. Les USB contiennent différents types de carbone :

- les carbones des plans de base qui sont de type sp^2 possédant une faible réactivité ;
- les carbones des plans de bord qui contiennent les fonctions de surface et sont considérés réactifs.

La Figure I.12 représente une illustration de la structure atomique d'un charbon.

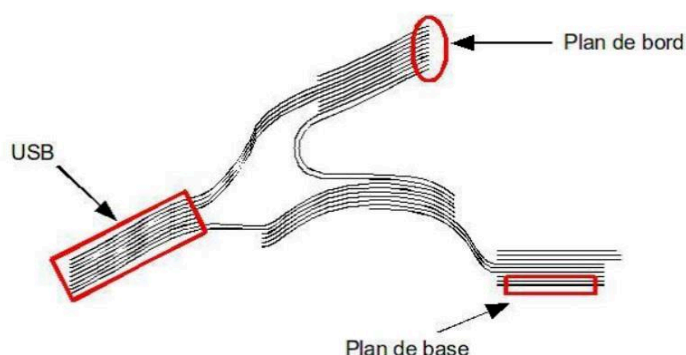


Figure I.12 : Illustration de la structure atomique du charbon de bois [60].

Les matériaux carbonés issus de précurseurs organiques s'inscrivent dans un processus d'évolution structurale de type graphitisation lors d'une montée en température. Selon la nature et la composition

chimique du précurseur, le degré d'organisation du composé peut évoluer différemment sous l'influence de la température de traitement jusqu'à tendre, de façon plus ou moins prononcée, vers la structure du graphite hexagonal [61]. La structure du charbon devient plus ordonnée avec l'augmentation de la température. Le traitement thermique induit un enrichissement en carbone du charbon et une désorption de l'oxygène, de l'hydrogène ou d'autres hétéroatomes. La Figure I.13 illustre le processus idéal de graphitisation d'un matériau carboné lorsque la température croît. À des températures de l'ordre de 400 °C, il se produit une augmentation de la proportion de carbone aromatique avec un niveau de désordre élevé dans la masse amorphe (A). À partir de 800 °C une croissance des feuillets de carbone aromatique conjugué avec un arrangement turbostratique (B), et à des températures très élevées de l'ordre de 2500 °C la structure devient graphitique avec une organisation tridimensionnelle (C).

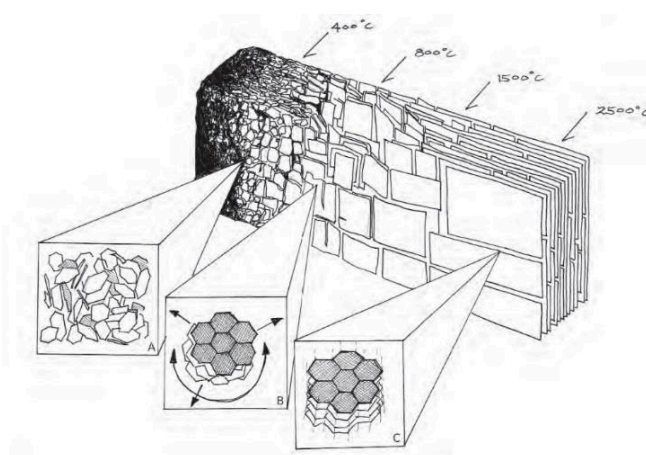


Figure I.13 : Évolution de la structure d'un charbon en fonction de la température [53].

Le phénomène de graphitisation peut se produire de manière complète dans le cas des carbones qualifiés de graphitisables. Ils sont généralement issus de précurseurs contenant essentiellement de l'hydrogène comme hétéroatome. Toutefois, il existe également des carbones qui ne présentent pas d'aptitude à la graphitisation, comme le charbon de bois [62]. Durant la transformation de la biomasse en charbon, la structure des polymères d'origine est grossièrement réarrangée en structures aromatiques. Cette transformation n'implique pas de phase liquide, ce qui a pour effet de laisser un certains nombres de liaisons pendantes et de former un solide carboné hautement poreux au niveau moléculaire. Il n'y a pas formation de grandes zones graphitiques bien ordonnées [63].

La porosité et la surface spécifique du charbon sont profondément liées à sa structure atomique (Figure I.14). L'arrangement turbostratique de ces cristallites ménage des interstices aléatoires (pores de différentes tailles). La microporosité peut être attribuée à l'espace entre deux cristallites tandis que la méso et macroporosité sont liées à l'arrangement des blocs cristallitiques entre eux. Une autre cause

possible de microporosité est la présence de défauts et de vides au sein des plans hexagonaux [52,53,58].

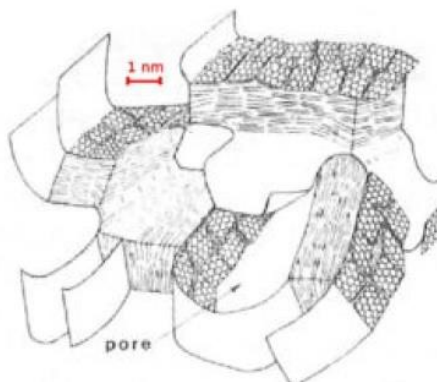


Figure I.14 : Illustration de la structure et de la porosité du charbon [59].

I.3.3.c Compositions chimiques

La composition élémentaire du charbon de bois dépend de celle du bois initial ainsi que des conditions de pyrolyse, notamment la température finale [48,51]. Le charbon de bois se compose principalement de carbone et des matières minérales du bois (P, K, Ca, Na, Mg, métaux lourds, etc), ainsi que d'une fraction organique plus ou moins importante contenant du carbone, de l'hydrogène, l'oxygène, de l'azote et du soufre. Certains auteurs ont avancé des formules globales allant de C_7H_4O à $C_{16}H_6O$ [51].

Les matières minérales dans le charbon de bois constituent les cendres et proviennent de celles qui existent dans le bois initial. En raison du rendement de la carbonisation (environ 30 %, selon le procédé), leur pourcentage dans le charbon est trois ou quatre fois supérieur à celui du bois. La présence de ces éléments dépend de la nature du sol où l'arbre a poussé. La présence de phosphore est en effet, souvent remarqué lorsque de l'engrais est ajouté aux sols. Les pourcentages des éléments dépendent également de la nature de l'essence qui retient plus ou moins bien, selon l'espèce, les produits minéraux du sol.

Les propriétés d'adsorption d'un matériau poreux sont non seulement gouvernées par la structure poreuse, mais elles sont aussi influencées par la chimie de surface du matériau. Une observation plus précise des USB du charbon de bois permet de distinguer les fonctionnalités organiques sur les plans de bord et les plans de base (Figure I.12). Ces fonctionnalités organiques constituées d'hétéroatomes comme l'oxygène et l'hydrogène sont appelées fonctions de surface. Des groupes carboxyle, carbonyle, phénol, quinone et lactose ont été identifiés à la surface de différents charbons actifs (Figure I.15) [52].

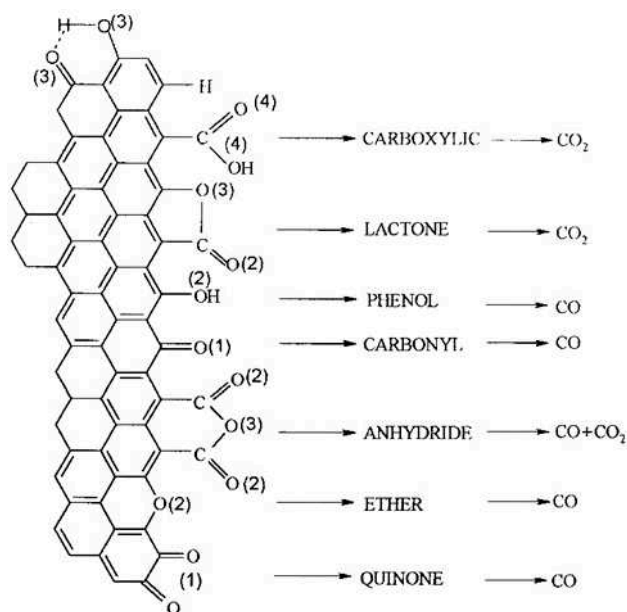


Figure I.15 : Exemple de fonction de surface pouvant exister à la surface des charbons et leur décomposition par TPD [64].

I.3.4 Influence des paramètres de pyrolyse sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

Il existe un très grand nombre de procédés pour produire le charbon de bois. Une revue des différents réacteurs et techniques développés au cours du temps est présentée par Garcia-Nunez, et al. [65]. Nous renvoyons à ce document pour de plus amples informations sur les technologies de carbonisation existantes.

De nombreuses réactions entrent en jeu lors de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique, elles se déroulent en phase hétérogène (gaz/solide et liquide solide) et en phase homogène (gaz/gaz). Ces réactions conduisent à des recondensations ou des repolymérisations des macromolécules, à des craquages thermiques, catalytiques et à des réactions d'oxydation ou de réduction. Plusieurs des paramètres qui jouent un rôle critique au cours du processus de pyrolyse ont été identifiés : la température finale, la vitesse de chauffe, la pression, le temps de séjour des vapeurs et du solide, les caractéristiques du bois d'origine ainsi que le réacteur utilisé [20,48].

L'influence des principaux paramètres de pyrolyse sur les réactions primaires et secondaires, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques du charbon de bois d'intérêt pour la production du silicium et leur réactivité au CO_2 est présentée dans cette section. Il n'existe pas de procédé commercial de réacteur de pyrolyse sous pression, ce paramètre ne sera donc pas abordé.

- Température finale de pyrolyse

La Figure I.16 présente l'évolution de plusieurs caractéristiques du charbon de bois en fonction de la température finale (valeurs moyennes).

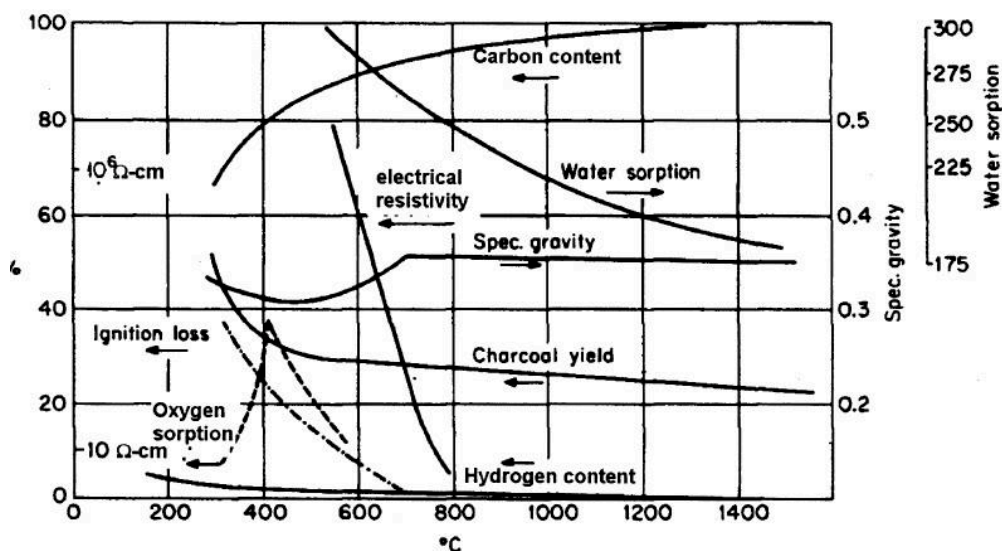


Figure I.16 : Effet de la température sur différentes propriétés du charbon de bois [48].

Le rendement en charbon de bois diminue avec une augmentation de la température finale de pyrolyse. Cependant, une augmentation de la température finale de pyrolyse entraîne une augmentation du taux de carbone fixe du charbon de bois [48]. Cette augmentation est particulièrement prononcée dans la gamme de température de 300 °C à 500°C. A haute température (> 650 °C), les produits majoritairement formés sont des gaz. Une température de pyrolyse aux alentours de 500 °C permet l'obtention d'un charbon de bois avec un taux de carbone fixe de l'ordre de 80 % ; et une température de pyrolyse de 700 °C un taux de carbone fixe de 90 % [20,48].

- Vitesse de chauffe

Une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse entraîne une diminution du rendement en charbon. Une vitesse de chauffe élevée provoque une formation rapide de matières volatiles, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion rapide des gaz produits. Une faible vitesse de chauffe laisse un temps de séjour plus important aux matières volatiles dans la particule, qui ont ainsi la possibilité de se repolymériser au contact du charbon pour former du carbone pyrolytique à la surface des particules. Par exemple, Mackay et Roberts [66] ont

observé une augmentation du rendement en charbon de bois de séquoia de 22 % à 32 % quand la vitesse de chauffe était réduite de 200 à 1 °C.min⁻¹. Selon Antal, et al. [67], lorsque la vitesse de chauffe est diminuée, le rendement en charbon de bois lors de la pyrolyse atteindrait une asymptote.

- Temps de séjour

L'augmentation du temps de séjour du charbon à basse température (300 °C) entraîne une diminution du rendement en charbon et une augmentation du carbone fixe. L'augmentation du temps de séjour à haute température (600 °C) a un effet moindre sur le rendement et le carbone fixe, la plupart des composés volatils ayant déjà été produits [68-71]. Dans les conditions classiques de carbonisation, où une faible vitesse de chauffe et des temps de séjour de plusieurs minutes à quelques heures sont considérés, l'influence du temps de séjour est généralement considéré comme peu importante [20].

- Géométrie et nature de la matière première

Les bois riches en cellulose produisent d'avantages de vapeurs condensables. Les bois riches en lignine ont tendance à donner un rendement plus élevé en charbon [72]. La quantité d'extractibles contenue dans le bois semble également influencer sur le rendement en charbon. Di Blasi, et al. [73] relèvent une augmentation du rendement en charbon pour des bois riches en extractibles (châtaigner) en comparaison à d'autres bois plus pauvres en extractibles (hêtre).

Durant la pyrolyse, les matières inorganiques, spécialement les alcalins et les alcalino-terreux, catalysent la décomposition de la biomasse et les réactions de formation du charbon. Une diminution du rendement en charbon a été observée lorsque la matière première était lavée à l'eau (à 80 °C) pour réduire sa teneur en cendres [74,75].

La géométrie du bois utilisé influe également fortement sur les propriétés du charbon résultant. Une augmentation de la taille des particules retarde l'échappement des vapeurs volatiles de la matrice carbonée. Ce délai permet aux vapeurs de subir des réactions secondaires avec le carbone solide. Selon certains auteurs [67,76], le rendement en charbon de bois pourrait être lié à la densité du bois dont il est issu. Un bois dense rendrait l'expulsion des matières volatiles difficile et ainsi favoriserait la formation de charbon secondaire. Cependant Connor, et al. [76] a montré que la relation entre densité élevée et rendement élevé en charbon de bois n'est vérifiée que dans des cas extrêmes, et qu'il n'était pas possible de prédire le rendement en charbon seulement sur la base de la densité du bois.

I.3.4.b Densité et porosité

Deux termes sont généralement employés dans la littérature pour désigner la densité du charbon : la densité vraie et la densité apparente. La densité vraie est la densité au niveau moléculaire, en rapport

avec le degré d'arrangement et de tassement de la structure carbonée. La densité apparente considère le volume du solide dans son intégralité, toute la porosité dans ce dernier.

La porosité du charbon de bois est étroitement liée à la nature du bois, à la température de pyrolyse et à la vitesse de chauffe. Les pores dans le charbon de bois couvrent des ordres de grandeur de la centaine de micromètre à quelques nanomètres [20].

- **Température finale de pyrolyse**

Le charbon de bois subit un rétrécissement lors de la pyrolyse due à la restructuration de la matrice carbonée. Ce rétrécissement dépend de l'essence de bois et augmente avec la température finale de pyrolyse [77-79]. McGinnes Jr, et al. [77] ont observé un rétrécissement de 26 % dans la direction tangentielle, de 11 % dans la direction longitudinale et de 15 % dans la direction radiale durant la pyrolyse de pièces cubiques de chênes blancs produits à 400 °C, soit un rétrécissement volumique moyen de 45 %. Byrne et Nagle [78] ont observé quant à eux un rétrécissement de 30 – 40 % dans la direction tangentielle, d'environ 20 % dans la direction longitudinale et entre 25 et 30 % dans la direction radiale pour 6 espèces différentes de bois préparé à 900 °C. Byrne et Nagle [78] expliquent le rétrécissement 10 à 20% plus faible dans la direction longitudinale que dans les dimensions transversales par la structure fortement anisotrope du bois de départ. L'alignement des microfibrilles de cellulose dans les cellules longitudinales confère aux fibres du bois une grande rigidité. Les fibres seraient ainsi moins dégradées par le processus de pyrolyse que les cellules transversales. Il existe un effet antagoniste sur la densité apparente lors de l'augmentation de la température de pyrolyse entre le dégagement des matières volatiles qui entraîne une diminution de la densité apparente et une augmentation de la porosité et la réduction du volume qui entraîne une augmentation de la densité apparente et une diminution de la porosité [48].

Une augmentation de la température de pyrolyse entraîne globalement une augmentation de la porosité du charbon [20,48,71,80]. Somerville et Jahanshahi [80] ont observé une diminution de la densité apparente du charbon d'*Eucalyptus pilularis* de 700 kg.m⁻³ à 500 kg.m⁻³ avec une augmentation de la température de 300 à 850 °. Cette hausse de température s'accompagne d'une augmentation de la porosité de 50 à 70 %. Certains auteurs [3,81,82], ont cependant observé un minimum de la densité apparente de charbon de bois aux alentours de 600 °C suivi d'une légère ré-augmentation de celle-ci à des températures supérieures en raison d'une perte de masse moindre par rapport au rétrécissement.

Généralement, une diminution de la densité apparente s'accompagne d'une augmentation de la densité vraie du charbon du fait d'une densification au niveau moléculaire entraînant une augmentation de la porosité, et donc une diminution de sa densité apparente [71]. La densité vraie du

charbon augmente avec une hausse de la température de pyrolyse (notamment après 500 °C) et une augmentation du temps de séjour, par la conversion des atomes de carbone de la phase amorphe en carbone turbostratique de haute densité [83-85]. Byrne et Nagle [83] ont observé une augmentation de 1,4 à 1,9 g.cm⁻³ à 1000 °C pour la densité vraie de charbons de bois de diverses essences avec une augmentation de la température de pyrolyse de 400 à 1000 °C. A températures plus élevées, la densité vraie diminue suite à un meilleur arrangement de la structure carbonée et une réduction des espaces entre les plans graphitiques entraînant une fermeture de la microporosité.

La distribution en taille des pores dans le charbon évolue fortement au cours de la pyrolyse en fonction de la température finale [66,86]. Mackay et Roberts [66] ont déterminé que la microporosité se développait aux températures inférieures à 500 °C, mais était inaccessible à cause des matières volatiles résiduelles et qu'une augmentation supplémentaire de la température permettait le dégagement de ces matières volatiles. A des températures proches de 900 °C, les auteurs remarquent un rétrécissement dans la structure des micropores entraînant une réduction de la porosité ouverte. D'après Wenzl [87] (rapporté par Antal et Grønli [48]) le volume des micropores atteint un maximum vers 800 - 850 °C, alors que le volume des mésopores n'augmente pas au-delà de 550 °C. Le développement de la microporosité avec l'augmentation de la température jusqu'à 700 – 800 °C et du temps de séjour a été montré par plusieurs chercheurs [71,85,88]. Le développement de la microporosité entraîne l'augmentation de la surface spécifique du charbon. Brown, et al. [85] ont observé des surfaces BET de l'ordre de 10 m².g⁻¹ à 450 °C et jusqu'à 400 m².g⁻¹ à 750°C pour le charbon de bois d'eucalyptus, suivie d'une diminution de celle-ci à 1000 °C. Une réduction de la microporosité est généralement observée pour des températures supérieures à 800 °C et des temps de séjour long en raison des effets de frittage, de fusion des cendres, du rétrécissement et du réalignement de la structure carbonée du charbon [68,71,88,89].

- Vitesse de chauffe

Lorsque des vitesses de chauffe élevées sont utilisées, l'expulsion rapide des matières volatiles crée de grandes cavités à l'intérieur de la structure poreuse [90]. Divers auteurs ont mis en évidence des différences de morphologie et de porosité entre des charbons préparés à différentes vitesses de chauffe. Lorsque les charbons sont produits avec des vitesses de chauffe élevées, la structure cellulaire du bois d'origine est détruite [55,91]. A des vitesses plus faibles, la porosité naturelle du charbon permet le dégagement des matières volatiles sans changement morphologique majeur [91]. Les charbons préparés avec une vitesse de chauffe élevée présentent donc une porosité plus élevée et des pores de plus gros diamètres [69,91]. La vitesse de chauffe n'influence pas la microporosité et la surface spécifique [66,91].

Brown, et al. [85] ont montré que la densité vraie du charbon ne dépendait pas de la vitesse de chauffe.

- Nature de la matière première

La densité apparente du charbon dépend d'abord de l'essence de bois initiale, un bois dense donnera un charbon de bois dense [78,90]. Byrne et Nagle [78] ont prouvé l'existence d'une relation linéaire entre les densités apparentes de différentes espèce de bois et celles des charbons obtenus avec de faibles vitesses de chauffe ($0,25\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La distribution poreuse des charbons de bois dépend de la structure cellulaire du bois d'origine. Abe, et al. [92] ont observé une correspondance remarquable entre la distribution poreuse de différents charbons de bois et les essences dont ils étaient issus. Généralement les charbons issus d'essences résineuses possèdent un volume poreux plus important que ceux provenant d'essences feuillues.

I.3.4.c Résistance mécanique

Selon le type et la direction des forces mises en jeu (compression, tension, cisaillement, choc), la résistance mécanique peut être exprimée en utilisant différents paramètres, par exemple le module d'élasticité, la friabilité, la résistance à la traction ou la résistance à la compression. Bien qu'un certain nombre d'études aient été menées sur ces propriétés, il convient de noter qu'en raison des différents paramètres étudiés et des méthodes d'essai utilisées, les données rapportées varient considérablement les unes des autres, ce qui rend une comparaison difficile. De plus, il n'existe pas encore de pratiques standards auxquelles l'industrie puisse se référer [20,90]. Il n'existe pas de consensus dans la littérature en ce qui concerne les caractéristiques du charbon et les paramètres de pyrolyse associés qui influent sur les propriétés mécaniques du charbon de bois.

La résistance mécanique des charbons dépend du bois considérée (nature, conditionnement, humidité) ainsi que des conditions de pyrolyse, notamment la température finale et la vitesse de chauffe. La résistance à la compression est la propriété la plus couramment étudiée pour du charbon de bois réducteur. C'est un indicateur de la capacité du matériau à résister aux rigueurs du transport [82] et à l'écrasement dans les hauts fourneaux [93]. Les études les plus courantes utilisent la compression statique d'éprouvettes de charbon de bois, dans lesquelles une pièce libre de défauts (fissures/vides) est compressée jusqu'à rupture. Un autre essai pour le coke métallurgique est le test du tambour qui permet de déterminer la friabilité (résistance aux chocs et à l'abrasion) du matériau. Une certaine quantité de charbon/coke est placée dans un tambour rotatif, et la quantité de fines produite après un certain nombre de rotations est mesurée.

- Température finale de pyrolyse

Plusieurs auteurs ont observé une diminution de la résistance à la compression des charbons de bois avec une augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à 500 – 600 °C, puis une augmentation de cette résistance pour des températures plus élevées. Pour Andrade et Della Lucia [94] (rapporté par Assis, et al. [90]), la diminution de la résistance à la compression du charbon jusqu'à 500 °C résulte d'une augmentation de la porosité due à l'évacuation des vapeurs volatiles. Dans cette gamme de températures, le charbon ne souffre pas d'un rétrécissement assez important, ainsi, la quantité de fibres par unité de surface n'augmente pas significativement, suggérant une faible résistance mécanique [3]. Kumar, et al. [82] ont étudié l'effet de la température (270 – 1200 °C) sur la résistance à l'écrasement de charbon d'acacia et d'eucalyptus. Selon eux, la baisse de la résistance à l'écrasement avec l'augmentation de la température de carbonisation jusqu'à 600 °C semble s'associer à la perte des matières volatiles, à la rupture des liaisons C-H, et à une diminution de la densité apparente du charbon de bois. Dans la plage de températures de carbonisation de 800-1200 °C, la résistance à l'écrasement augmente en raison de la condensation de cristallites, du dépôt de carbone pyrolytique et de la perte de porosité. Les auteurs ont observé une augmentation de la résistance à la compression avec la densité apparente pour les deux espèces. Oliveira, et al. [3], ont noté un minimum de résistance à la compression pour des charbons d'eucalyptus préparés à 500 °C comparés à ceux produits à 300 °C, puis une augmentation pour une température de 700 °C et 900 °C. Les auteurs attribuent cette augmentation à la diminution du volume total du charbon (augmentation du nombre de fibres par unité de surface), à la porosité, et à un possible réarrangement structural du carbone produisant une structure plus résistante. D'autre part, Chrzazvez, et al. [95] ont étudié la résistance à la compression de 10 essences de bois à 400, 500 et 750 °C, et ont observé une diminution de cette dernière avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette diminution est attribuée à la diminution de la densité des charbons de 400 à 750 °C. Cependant, l'auteur précise que la modification des propriétés mécaniques intervient à des seuils thermiques différents selon les essences.

Concernant la friabilité du charbon, peu d'études sont disponibles. Oliveira, et al. [96], montre au contraire une augmentation continue de la friabilité de charbon d'eucalyptus avec une hausse de la température de pyrolyse de 400 à 800 °C. Les auteurs attribuent cela à une augmentation de la pression de la vapeur d'eau dans le bois d'eucalyptus lors d'une montée à plus haute température causant une rupture des cellules fibreuses et donc à l'apparition de fissures internes dans le charbon. Noumi [97] a évalué la friabilité de charbons de quatre essences de bois produits à 400 et 600 °C et a observé une friabilité plus élevée pour les charbons préparés à 600 °C.

- Vitesse de chauffe

Kumar, et al. [82] ont constaté que comparativement à la pyrolyse lente ($4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$), la pyrolyse rapide ($30\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) produit des charbons ayant une plus faible résistance à l'écrasement. Selon Oliveira, et al. [98] les faibles vitesses de chauffe permettent un séchage et une évacuation des gaz de carbonisation plus doux, réduisant ainsi les défauts et fissures dans le charbon. Selon Xie [99], les faibles vitesses de chauffe favorisent la formation et la croissance des feuillets graphitiques dans les cristallites turbostratiques, ce qui a un effet positif sur le module de Young du charbon.

- Humidité, géométrie et nature de la matière première

De manière générale, une humidité élevée dans le bois entraîne une augmentation des fissures dans le charbon pendant la pyrolyse, ce qui diminue la résistance mécanique du charbon. De même, le dégagement de l'eau et des matières volatiles plus difficile dans le cas de pièces de bois de grandes tailles provoque l'apparition de fissure [20,90].

Il est généralement admis qu'un bois dense produit un charbon dense et plus résistant à la compression [67,90], cependant certaines études semblent démontrer le contraire. Monsen, et al. [35] ont montré que le charbon de bois résineux (pin et épicéa) est moins résistant à la compression que le charbon de bois de feuillus (bouleau et aulne). Kumar, et al. [82] ont constaté que pour les mêmes conditions de pyrolyse, les charbons issus du bois d'eucalyptus présentent une résistance à l'écrasement supérieure à ceux issus du bois d'Acacia. La résistance plus élevée de l'eucalyptus serait due à une plus importante quantité de carbone pyrolytique déposé, à une densité apparente plus élevée et à la présence de parois cellulaires plus résistantes. Selon Assis [100], la densité apparente du bois est le meilleur indicateur de sa résistance à la compression, un bois dense étant plus résistant. De plus, selon Blankenhorn, et al. [101], les bois contenant des substances de nature aromatique, comme les extractibles et la lignine, génèrent un charbon de bois à densité plus élevée et de meilleures propriétés mécaniques. Cependant, Lancelotti, et al. [102] ont constaté que les charbons de bois provenant de bois denses était moins résistant à la compression que ceux issus de bois moins dense après pyrolyse à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Doat et Petroff [103] ont réalisés des tests de compression sur un grand nombre de charbons issus d'essences tropicales (sans précision des conditions de pyrolyse) et n'ont observé aucune corrélation entre la densité apparente du bois et la résistance à la compression. Pour Chrzazvez, et al. [95], la proportion en aubier et duramen influe sur la formation du charbon ainsi que sur sa résistance à la compression. Les bois jeunes ont une densité plus faible, des fibres plus courtes et plus de cellules parenchymateuses, produisant un charbon de bois moins résistant.

Coutinho et Ferraz [104] ont constaté que la friabilité du charbon augmentait avec le diamètre des arbres desquels ils étaient issus. Les auteurs attribuent cela au plus grand gradient de densité entre

l'écorce et la moelle, qui serait responsable de la formation de contraintes internes pendant le processus de séchage et de pyrolyse favorisant la formation de fissures internes. Noumi [97] a observé une friabilité plus élevée du bois d'acacia par rapport à trois autres essences, bien que celui-ci fut le bois le plus dense parmi les essences testées. Dans leur étude, Doat et Petroff [103] ont également déterminé la friabilité des charbons. Les auteurs ont observé une faible corrélation entre la densité des bois et leur friabilité et aucune corrélation entre la densité des charbons et leur friabilité.

I.3.4.d Réactivité au CO₂

Contrairement à la réactivité au SiO des charbons de bois, la réactivité au CO₂ a été beaucoup étudiée. Comme le suggèrent certains auteurs [28,36], l'étude de la réactivité au CO₂ peut permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu entre le gaz SiO et le réducteur dans le procédé de production du silicium.

Au sein de la particule de charbon, les atomes de carbone de la matrice carbonée constituent des sites précis appelés « sites actifs » et sont considérés comme les lieux de production des réactions chimiques [105]. La structure poreuse du charbon permet le transport des réactifs de l'environnement vers ces sites et des produits en sens inverse. Les réactions chimiques hétérogènes sont d'autant plus rapides que les sites actifs sont disponibles et accessibles, que l'atmosphère est réactive et que la température est élevée. Dans une structure graphitisée, les sites connus comme étant les plus réactifs sont :

- les atomes de carbone situés aux extrémités des graphènes ;
- les atomes de carbone placés sur la première et la dernière couche formant le graphite ;
- les lacunes atomiques (absence d'atomes de carbone dans les graphènes) ;
- la proximité entre des atomes de carbone et des impuretés catalysantes telles que le vanadium, le fer, le sodium, etc.

Selon Di Blasi [105] les caractéristiques du charbon qui déterminent sa réactivité sont : la composition chimique, la surface spécifique, la porosité, la nature et l'accessibilité des sites actifs, la teneur en matières minérales et le degré de graphitisation de la structure du charbon.

- **Température finale de pyrolyse**

L'augmentation de la température de pyrolyse conduit à une diminution des groupements oxygénés, ce qui confère au charbon un caractère plus aromatique. À des températures élevées, le charbon perd sa structure lignocellulosique et se transforme en un matériau polycyclique contenant de larges structures aromatiques. Par conséquent, la structure de la matrice carbonée devient plus ordonnée avec l'augmentation de la température ce qui entraîne une réduction des sites actifs [69]. Généralement, plus la structure du charbon est amorphe, plus le charbon réactif [91,106-109]. A des

températures très élevées ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), une augmentation du temps de séjour provoquerait un phénomène de désactivation thermique qui diminue la réactivité au CO_2 des charbons. Selon Kumar et Gupta [69], ce phénomène s'explique par la réorganisation de la structure cristalline et morphologique du charbon en une structure plus stable et organisée. Selon Meng, et al. [110], lorsque la teneur en matières minérales dans le charbon est élevée, il se peut que surviennent des phénomènes de fusion des cendres aux alentours de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. La désactivation du charbon serait due à l'obstruction des pores du charbon par l'agglomération des minéraux.

- Vitesse de chauffe

Les charbons produits par pyrolyse rapide sont plus réactifs que ceux obtenus par pyrolyse lente [91]. En effet, à de faibles vitesses de chauffe, la libération des matières volatiles durant la pyrolyse se produit au travers de la porosité naturelle de la matière première. Par conséquent, aucun changement majeur ne se produit au niveau de la texture et de la structure du charbon obtenu. En revanche, pour des vitesses de chauffe élevées, le départ des matières volatiles est brutal et entraîne la perte de la structure lignocellulosique d'origine de la matière première. Cela conduit à la création de grandes cavités internes dans la particule de charbon et à une structure plus ouverte.

- Temps de séjour

L'augmentation du temps de séjour de la pyrolyse provoque des effets similaires à ceux produits par l'accroissement de la température. De fait, cette augmentation contribue à une meilleure réorganisation de la structure cristalline du charbon et par conséquent, à une diminution des sites actifs disponibles [69].

- Nature de la matière première

Plusieurs travaux ont tenté de lier la surface spécifique, mesurée par la méthode BET, à sa réactivité, avec des résultats contradictoires [91]. La réactivité des charbons semble davantage dépendre du volume des mésopores des charbons qu'à leur surface spécifique. En effet, une forte porosité est généralement due à une grande densité de micropores, tandis que la réactivité s'associe à la présence de larges cavités correspondant à des macro/mésopores [105,111]. Cette participation limitée des micropores à la réaction peut être liée à la diffusion restreinte du gaz réactif dans les micropores. La surface spécifique développée par les mésopores et les macropores est un meilleur indicateur de la surface réactive que la surface totale, qui tient compte de la contribution des micropores ne participant probablement pas tous à la réaction [105,111].

D'autres travaux ont montré que les métaux alcalins et alcalino-terreux, présents dans les minéraux, peuvent avoir, dans certaines conditions, un effet catalytique sur la réaction. Selon certains auteurs, la teneur en minéraux influe davantage sur la réactivité que le degré d'arrangement de la structure du charbon [105,107,112,113]. Généralement, l'effet catalytique est plus marqué en présence de métaux alcalins qu'en présence de métaux alcalino-terreux [107,112,113]. Cependant, certains observent également qu'une trop grande quantité de matières inorganiques dans le charbon peut réduire les surfaces accessibles à l'agent oxydant et limiter ainsi sa réactivité.

I.4 Positionnement et objectifs de la thèse

La houille est le principal réducteur utilisé dans la production du silicium. Le charbon de bois est cependant utilisé comme agent réducteur par certains producteurs, parfois comme unique source de carbone. Ce réducteur possède généralement une très bonne réactivité au SiO, une excellente résistance électrique ainsi qu'une pureté chimique élevée comparée aux réducteurs fossiles couramment utilisés. Les principaux freins à son utilisation sont sa faible résistance mécanique ainsi que son coût de production qui le rend difficilement compétitif avec les réducteurs fossiles.

Les connaissances concernant l'utilisation du charbon de bois pour la production du silicium sont essentiellement empiriques. Pour la production du silicium métallurgique, il n'existe pas de spécifications standards concernant les propriétés physico-chimiques du charbon de bois, ni concernant les paramètres de pyrolyse pour sa production. La revue bibliographique et l'expertise de Ferroglobe permet cependant d'établir des considérations générales concernant les propriétés comme agent réducteur (PAR) du charbon de bois. Celui-ci doit posséder un taux de carbone fixe, une densité, une résistance mécanique et une réactivité les plus élevés possible, ainsi qu'une faible teneur en cendres. En plus de ces propriétés, le rendement en charbon de bois est un paramètre important pour la rentabilité économique du procédé de production. L'objectif de ce travail de thèse est de déterminer les paramètres de production du charbon de bois optimaux pour l'industrie du silicium.

Les PAR du charbon de bois dépendent de ses caractéristiques physico-chimiques, qui elles-mêmes dépendent directement de la nature du bois utilisé ainsi que des conditions opératoires de la pyrolyse. La revue bibliographique a montré qu'il n'y a que très peu d'étude, concernant les propriétés mécaniques du charbon de bois. Des informations contradictoires ont été rencontrées en ce qui concerne l'influence des paramètres de pyrolyse sur la résistance mécanique des charbons de bois. De plus, les caractéristiques physico-chimiques des charbons qui influencent cette résistance sont méconnues. De même, il n'existe à notre connaissance aucune information dans la littérature concernant les caractéristiques physico-chimiques, et les paramètres de pyrolyse associés, qui

influencent la réactivité du charbon de bois dans les fours de réduction. Par ailleurs, malgré les nombreuses études réalisées sur la réactivité au CO₂, il apparaît que la relation entre les caractéristiques physico-chimiques du charbon et la réactivité au CO₂ n'est pas encore assez claire. De plus, les conditions de pyrolyse semblent avoir un effet antagoniste sur la résistance mécanique et la réactivité du charbon.

Ainsi, de manière plus spécifique, dans cette thèse il sera question de répondre aux questions suivantes :

1) Comment les effets combinés des paramètres opératoires de la pyrolyse (température finale, temps de séjour et nature de la matière première) impactent-ils le rendement et les PAR suivants :

- le taux de carbone fixe,
- la densité,
- la résistance mécanique,
- la réactivité,
- le rendement en carbone fixe ?

2) Existe-t-il une corrélation entre les caractéristiques texturales – densité, surface spécifique, distribution en taille des pores – ou structurales – degré d'organisation de la structure carbonée – du charbon et sa tenue mécanique (compression et friabilité) ou sa réactivité ?

Pour réaliser cela, un réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe a été conçu et caractérisé pour produire des charbons de bois dans des conditions proches de celles rencontrées dans l'industrie et des méthodes analytiques spécifiques de caractérisation du charbon pour un usage réducteur ont été développées. Les essais préliminaires de caractérisation ont montré que la vitesse de chauffe dans la charge n'était pas contrôlable à l'échelle pilote (chapitre 3). Les charbons de bois ont été produits pour trois températures finales de pyrolyse (500, 650 et 800 °C) et deux temps de séjour à la température finale (0 et 90 min) pour deux essences de bois de nature différente : le *Picea abies* (résineux) et l'*Eucalyptus globulus* (feuillus). L'étude a consisté à déterminer les conditions optimales de pyrolyse pour la production d'un charbon de bois réducteur. Un test de réactivité au SiO a été mis en place en parallèle, mais n'a pas permis la différenciation des différents charbons. L'influence de la nature de la matière première a également été étudiée à travers l'utilisation de quatre essences de bois supplémentaires aux densités très différentes (*Pinus elliottii*, *Acacia mearnsii*, *Eucalyptus grandis* et une essence croisée d'*Eucalyptus grandis* et d'*Eucalyptus camaldulensis*) préparées aux conditions optimales de pyrolyse déterminées précédemment, soit à 700 °C sans temps de séjour. La meilleure essence de bois pour la production d'un charbon de bois réducteur a été sélectionnée à partir de ces essences, qui sont des candidates pour une utilisation dans les fours de réduction de Ferroglobe en Afrique du Sud.

Chapitre II

Matériel et méthodes

Chapitre II Matériel et méthodes

Un réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe a été conçu et caractérisé pour produire des charbons de bois dans des conditions proches de celles rencontrées dans l'industrie. Les méthodes analytiques spécifiques de caractérisation du charbon pour un usage réducteur ont été mises en place. Des tests de caractérisation mécanique en lit (résistance à la compression et à la friabilité) du charbon de bois ont été développés pour étudier son comportement mécanique lors des différentes étapes du procédé. Une procédure de calcination a été utilisée pour étudier l'évolution des caractéristiques texturales et structurales du charbon de bois et de sa réactivité au CO₂ après un second traitement thermique. Des essais ont également été menés pour mettre au point un montage expérimental permettant de tester la réactivité au SiO des réducteurs. Ils n'ont cependant pas permis de discrimination entre les différents charbons de bois.

Ce chapitre présente successivement les essences de bois utilisées pour l'étude, les différents réacteurs et procédures expérimentales ainsi que les méthodes et techniques de caractérisation des matières premières et des charbons produits.

II.1 Matières premières : bois

II.1.1 Nature et origine des essences de bois

Pour la première partie de l'étude, deux bois différents ont été sélectionnés :

- L'*Eucalyptus globulus*, parfois appelé gommier bleu (blue gum) est une angiosperme de l'ordre des Myrtales et de la famille des Myrtaceae selon la classification phylogénétique. Il est originaire d'Australie et a été largement importé en Europe. L'eucalyptus est une des essences les plus exploitées en plantations du fait de sa croissance rapide et de sa bonne adaptation à tout type de sol [114,115]. L'essence utilisée dans cette thèse provient de la région de Galice, en Espagne.
- Le *Picea abies*, ou épicéa commun est une gymnosperme de l'ordre de Pinales et de la famille des Pinaceae. C'est une essence originaire d'Europe septentrionale et centrale, que l'on trouve aussi bien en forêt naturelle qu'en plantation. L'essence utilisée dans cette thèse provient de Finlande.

Ces bois ont été sélectionnés pour leur utilisation commune dans diverses industries en Europe et pour leur large disponibilité en plantation. Ces deux essences sont des candidates potentielles pour une utilisation sous forme de charbon de bois dans les installations européennes de Ferroglobe. De plus,

leur nature est différente : l'eucalyptus est une essence feuillue (angiosperme) et l'épicéa une essence résineuse (gymnosperme), ce qui permet de porter notre étude sur les deux grandes familles d'arbres.

Pour la deuxième partie de l'étude, quatre essences de bois supplémentaires d'Afrique du sud, aux densités très différentes, ont été utilisées :

- L'*Eucalyptus grandis*, également appelé gommier rose (rose gum) est une angiosperme de l'ordre des *Myrtales* et de la famille des *Myrtaceae* tout comme l'*Eucalyptus globulus*. Il est originaire d'Australie et a été planté dans pratiquement toutes les zones tropicales ou subtropicales du monde. Au Brésil, une part importante de la production est transformée en charbon de bois et utilisée par l'industrie sidérurgique [116].
- Le *Pinus elliottii* communément connu sous le nom de pin à longues aiguilles ou slash pine est une gymnosperme de l'ordre de *Pinales* et de la famille des *Pinaceae*. Native des États-Unis, cette essence est largement cultivée dans les plantations.
- L'*Acacia mearnsii* ou acacia noir (black wattle) est une angiosperme de l'ordre des *Fabales* et de la famille des *Fabaceae*. Il est originaire d'Australie et est actuellement présent dans de nombreuses parties du monde où il est la principale source mondiale d'écorce à tanins [117]. Il est classé parmi les cents espèces les plus envahissantes du monde [118].
- Une essence croisée d'*Eucalyptus grandis* avec *Eucalyptus camaldulensis*.

Ces essences sont des candidates potentielles pour une utilisation dans les installations de Ferroglobe dans ce pays.

Dans cette thèse, une codification sera utilisée afin de désigner les différentes essences de bois :

- *Picea abies* : Epi
- *Eucalyptus globulus* : E.glo
- *Eucalyptus grandis* : E.gra
- *Eucalyptus grandis* croisé avec *Eucalyptus camaldulensis* : E.gxc
- *Pinus elliottii* : Pin
- *Acacia mearnsii* : Aca

II.1.2 Préparation des essences de bois

Les essences d'Epi et d'E.glo ont été reçues sous forme de planches. Afin d'assurer l'homogénéité et la répétabilité des essais de carbonisation, ces planches ont été coupées aux dimensions suivantes : 38x28x25 mm, comme illustré Figure II.1. Ces dimensions permettent l'obtention d'un charbon de bois de granulométrie proche de celle utilisée dans l'industrie [12].

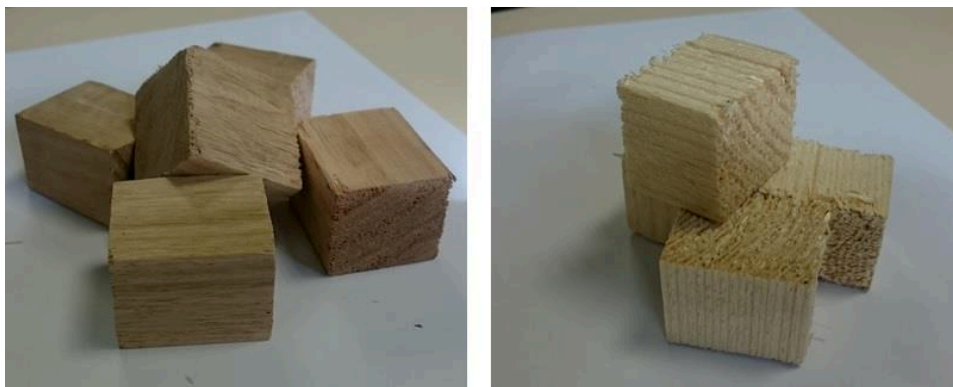


Figure II.1 : Échantillons d'Eucalyptus globulus (gauche) et de Picea abies (droite) préparés pour les essais de carbonisation.

Les essences E.gra, E.gxc, Pin et Aca ont été reçues sous forme de cube de 30 mm de côté.

Les échantillons ont été séchés à 105 °C dans une étuve au moins 12h avant chaque essai de carbonisation.

II.2 Réacteurs et procédures expérimentales

Cette section présente en détails les différents réacteurs expérimentaux utilisés dans cette thèse. La carbonisation du bois a été réalisée dans un réacteur pilote en lit fixe de pyrolyse conçu pour cette étude. La réactivité au CO₂ des charbons de bois a été évaluée dans un réacteur macro TG permettant l'utilisation de quantité importante d'échantillon (120 mg). Afin de déterminer l'influence de la surchauffe des charbons de bois lors de leur introduction dans les fours de réduction, une procédure de calcination a été utilisée pour reproduire ce phénomène.

II.2.1 Le réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe

Le réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe (Figure II.2) se situe sur la plateforme Biomasse-Energie de l'unité de recherche BioWooEB du CIRAD (Montpellier, France). Il s'agit d'une technologie en lit fixe fonctionnant en batch, où l'apport de chaleur est assuré par une chauffe externe. Le réacteur permet la production de 1 à 5 kg de charbon de bois par batch dans des conditions de pyrolyse contrôlées et à partir de matières premières à la granulométrie importante (environ 30 mm). Une description détaillée de l'installation pilote est donnée au chapitre 3.

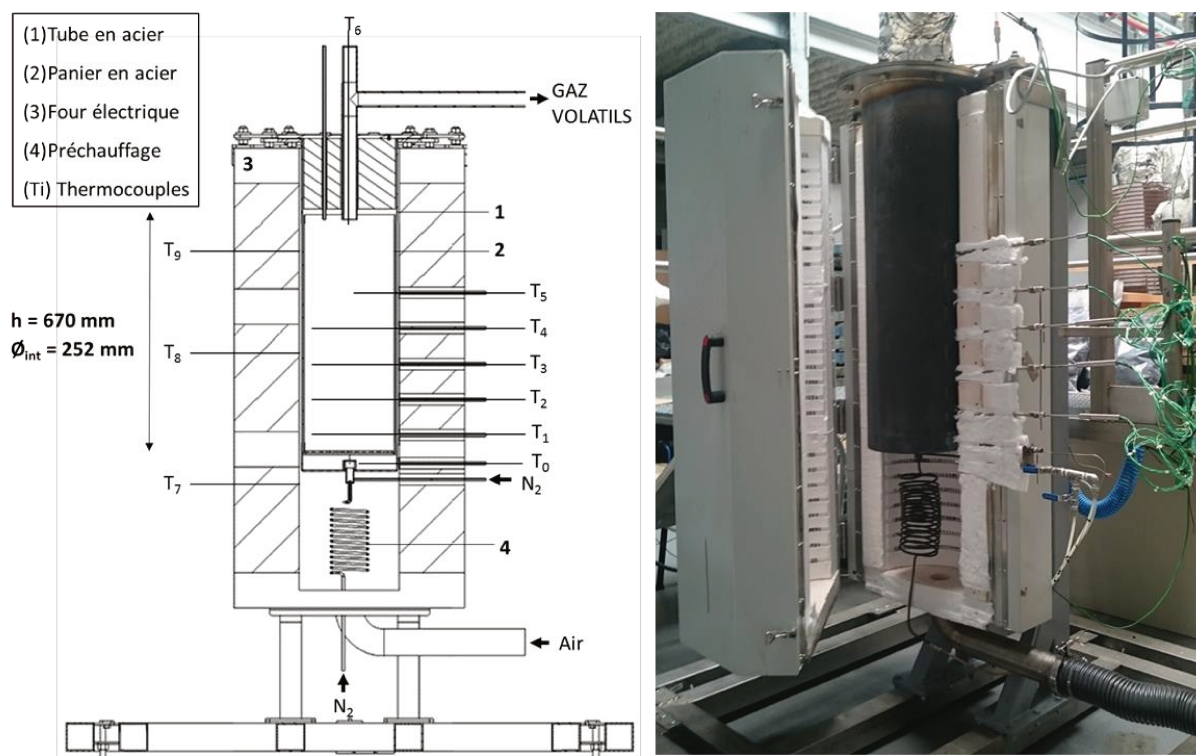


Figure II.2 : Le réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe.

Le réacteur consiste en un tube en acier réfractaire inoxydable (1) (937 mm de hauteur, 264 mm de diamètre intérieur) à l'intérieur duquel un panier amovible en acier inoxydable réfractaire (2) (670 mm, de hauteur, 252 mm de diamètre intérieur) contenant la charge est placé. Le volume du panier est d'environ 30 litres. Le panier est inséré/extrait par le haut du réacteur, dont la partie supérieure est amovible. L'étanchéité est assurée par un joint graphite.

L'ensemble est chauffé par un four tubulaire à résistances (3) (ROK 300/1200/11-3Z) fabriqué par Ceradel Industries (1200 mm de hauteur chauffée, 280 mm de diamètre intérieur) et d'une puissance de 20 kW maximum pour une température maximale de 1100 °C. Il est équipé de trois zones de chauffe indépendantes de 400 mm, assurant ainsi une chauffe homogène de la paroi du réacteur.

Le réacteur est alimenté en azote par le bas au travers d'un serpentin (4) de 6 m de longueur et 6 mm de diamètre intérieur. Ce serpentin est chauffé dans la partie basse du four et se connecte au centre du fond du réacteur, assurant la diffusion du gaz vecteur préchauffé sous le lit au travers d'une buse. Le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850S pour un débit maximum de 30 $\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$. L'utilisation d'azote comme gaz vecteur permet d'améliorer l'homogénéité des températures au sein du réacteur et de faciliter l'évacuation des matières volatiles vers la chambre de post-combustion.

Matériel et méthodes

Le refroidissement du réacteur est assuré par convection forcée d'air entre le réacteur et les éléments chauffants et par injection d'un débit d'azote élevé à travers un système de bypass du serpent.

Le pilote est équipé de 5 sondes de température latérales. Quatre sondes (T_1 à T_4) avec trois thermocouples chacune et une sonde dotée d'un seul thermocouple (T_5) sont placées à l'intérieur du lit, disposées verticalement le long du réacteur pour surveiller la température radialement et sur toute la hauteur du lit. L'étanchéité de ces piquages est déportée à leur extrémité extérieure et est assurée par des joints téflon. Deux thermocouples (T_0 et T_6) permettent de contrôler la température des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur. Le premier est placé près de l'entrée d'azote et le second au-dessus du lit dans la partie supérieure du réacteur. Trois thermocouples (T_7 à T_9) sont utilisés pour contrôler la température des trois zones de chauffe.

La procédure de pyrolyse se déroule en trois étapes :

1. une *montée en température* à une vitesse de chauffe de consigne fixe ($2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à la température finale de pyrolyse (entre 500 et 800 $^{\circ}\text{C}$) ;
2. un *palier* de 0 ou 90 minutes à la température finale ;
3. une *phase de refroidissement* avec le réacteur fermé.

La vitesse de chauffe à l'intérieur du lit est significativement influencée par les réactions exothermiques de pyrolyse entre 250 et 450 $^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions de pyrolyse, la vitesse de chauffe à l'intérieur du lit est d'environ $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ près de la paroi du réacteur et d'environ $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à son centre. Au-dessus de 500 $^{\circ}\text{C}$, la vitesse de chauffe du lit est homogène et similaire à la consigne imposée. La caractérisation fine du réacteur est présentée au chapitre 3.

De manière générale, pour chaque condition de pyrolyse, deux batch de carbonisation sont réalisés. Une quantité de bois comprise entre 5 et 15 kg est nécessaire pour chaque essai.

Après chaque essai, le charbon de bois est pesé et le rendement en charbon Y_{char} (%) est calculé par l'équation :

$$Y_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{bois}}} \cdot 100 \quad (\text{II.1})$$

où m_{char} (g) est la masse de charbon produit et m_{bois} (g) est la masse de bois sec introduite dans le réacteur.

La qualité d'un charbon de bois à usage réducteur est entre autre définie par son taux de carbone fixe. Le rendement en carbone fixe Y_{fixe} (%) a été calculé selon la définition proposée par Antal, et al. [72] :

$$Y_{fixe} = Y_{char} \frac{C_{fixe,char}}{(100 - A_{bois})} \quad (II.2)$$

où, Y_{char} (%) est le rendement en charbon de bois, $C_{fixe,char}$ (%) est le taux de carbone fixe sur charbon et A_{bois} (%) est le taux de cendres du bois.

Dans le cadre de cette thèse, pour citer un échantillon de charbon de bois, une codification sera utilisée. Le code est composé du sigle correspondant au bois (section II.1.1) à partir duquel le charbon a été préparé, suivie de la température de pyrolyse, et enfin du temps de séjour. Ainsi, le code Epi_500_90 correspond à un charbon de *Picea abies* préparé à la température finale de pyrolyse 500 °C avec un temps de séjour du charbon de 90 minutes à cette température.

II.2.2 Réacteur d'analyse macro-thermogravimétrique (macro-TG)

La réactivité dépend en grande partie de la température et de la composition de l'atmosphère réactive. Il n'existe pas de norme pour déterminer la réactivité d'un charbon de bois. L'une des techniques les plus couramment utilisées est la détermination de la réactivité du CO_2 par analyse thermogravimétrique. Des études ayant montré qu'une relation pouvait exister entre la réactivité au SiO et la réactivité au CO_2 , cette approche plus accessible semble pertinente pour déterminer la réactivité des réducteurs dans les fours de réduction.

Le réacteur macro-TG utilisé dans cette thèse se situe au laboratoire CleanED du département énergie de l'USTH/CIRAD (Hanoï, Vietnam). Le dispositif expérimental est présenté Figure II.3. L'expérience consiste à gazéifier un échantillon de charbon de bois à pression atmosphérique, dans des conditions de température et de gaz réactifs bien contrôlées. Une étape de post-pyrolyse est nécessaire avant la gazéification pour préparer le charbon de bois en vue de sa gazéification.

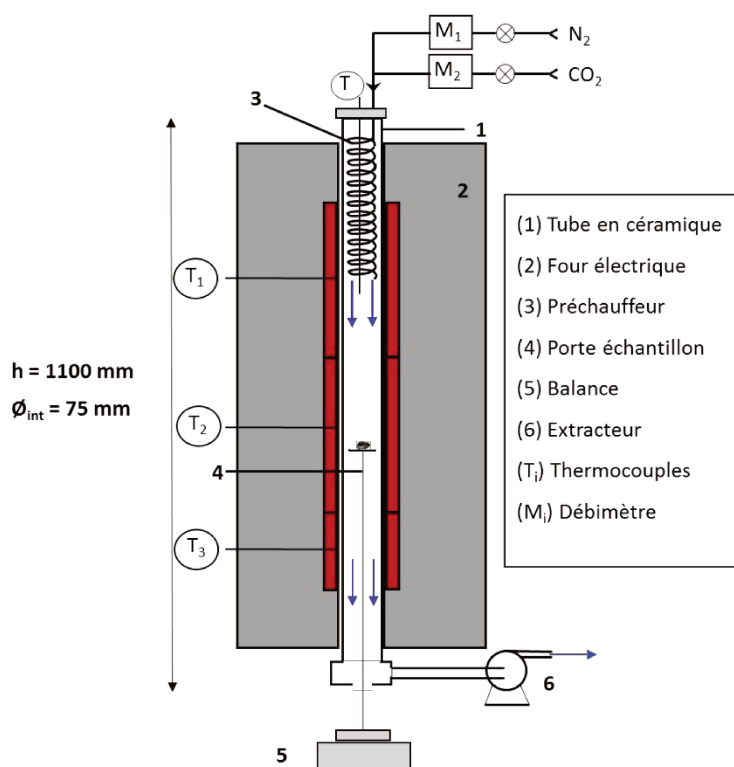


Figure II.3 : Schéma en coupe de l'analyseur macro-thermogravimétrique.

Le réacteur est constitué d'un tube en céramique (1) (1110 mm de hauteur, 75 mm de diamètre intérieur). (1) placé dans un four électrique (2). Trois zones de chauffe indépendantes assurent une température uniforme dans le réacteur. Le dispositif permet à l'échantillon d'atteindre une vitesse de chauffe de $1800\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et une température maximale de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les gaz (N_2 et CO_2) sont préchauffés dans un serpentin (3) de 2 mètres de long situé dans la partie supérieure du réacteur. Le débit est contrôlé par deux débitmètres massiques thermiques (M_1 et M_2). L'échantillon est soigneusement étalé sur le porte-échantillon (4) (47 mm de diamètre interne) pour former une monocouche. Le porte-échantillon est mobile et permet d'introduire l'échantillon dans le réacteur à tout moment. La masse de l'échantillon est mesurée et enregistrée en continu par une balance d'une précision de $0,1\text{ }\mu\text{g}$.

Avant le début de l'essai, le réacteur est préalablement chauffé jusqu'à la température de consigne ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous N_2 , puis l'échantillon est introduit dans le réacteur et placé à la position souhaitée. La procédure expérimentale comprend deux étapes qui sont présentées sur la

Figure II.4.

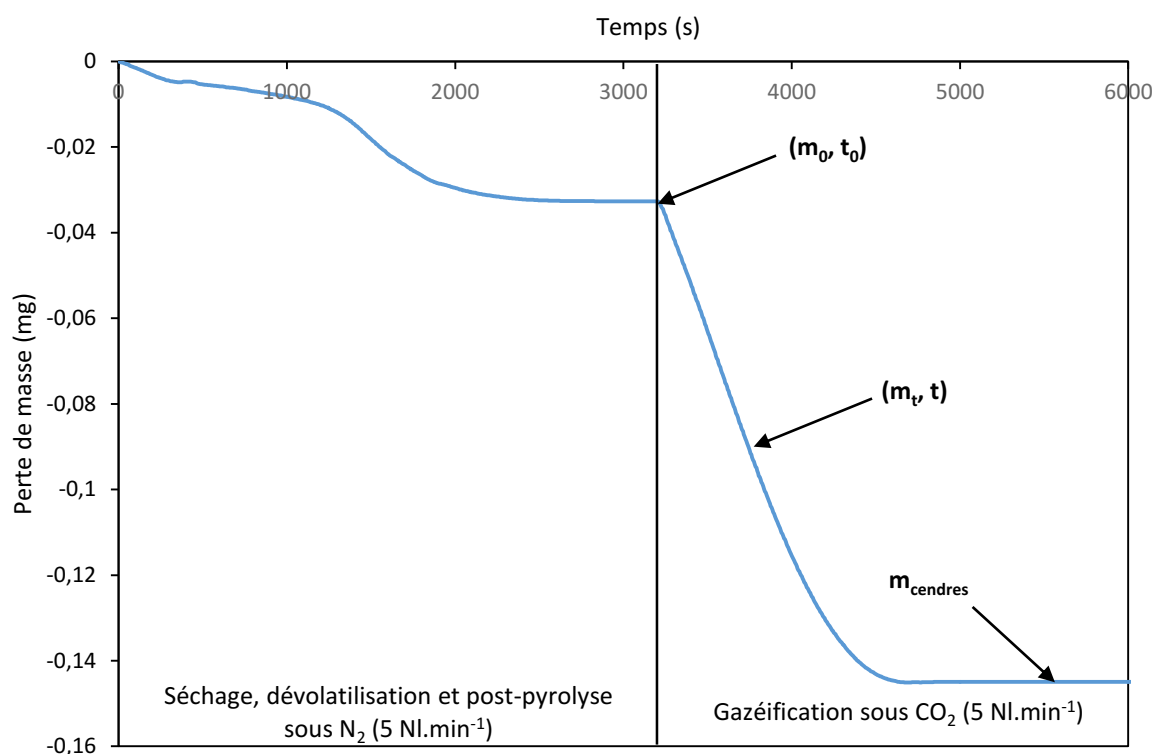


Figure II.4 : Courbes caractéristiques des tests de réactivité au CO₂ à 900 °C.

1. **Pyrolyse** : une masse de charbon d'environ 120 mg et de granulométrie < 500 µm est introduite dans le réacteur en 30 s. L'échantillon subit une montée en température de 1800 °C.min⁻¹. Celui-ci est maintenu sous un flux de N₂ de 5 NI.min⁻¹ pour libérer l'humidité et les matières volatiles résiduelles.
2. **Gazéification** : Lorsque la masse de l'échantillon est constante est atteinte, le flux de N₂ est remplacé par un flux de CO₂ de 5 NI / min. A mesure que la gazéification se produit, la masse du charbon diminue progressivement jusqu'à atteindre une masse constante qui correspond à celle des cendres.

Les prises d'essai ont été réalisées à partir de 20 échantillons collectés au hasard sur deux batchs de carbonisation.

Le taux de conversion X pendant la gazéification est calculé comme suit :

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{\text{cendres}}} \quad (\text{II.3})$$

où m₀ (g), m_t (g) et m_{cendres} (g) sont respectivement la masse initiale du charbon (après dévolatilisation), la masse au temps t et la masse de cendre. Tous les résultats présentés dans la suite sont la moyenne

d'au moins deux réplifications. L'écart en général est inférieur à 10%, ce qui est tout à fait acceptable compte tenu de l'hétérogénéité de l'échantillon et de la précision de l'équipement.

Afin de comparer les cinétiques de gazéification pour plusieurs échantillons, une valeur moyenne de réactivité R_a ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) entre deux degrés de conversion peut être déterminée selon la formule suivante :

$$R_a = \frac{m_{t_2} - m_{t_1}}{(t_2 - t_1)(m_0 - m_{\text{cendres}})} \quad (\text{II.4})$$

où m_{t_1} (g), m_{t_2} (g), m_0 (g) et m_{cendres} (g) sont respectivement la masse du charbon aux instants t_1 et t_2 , la masse initiale du charbon (après dévolatilisation) et la masse des cendres ; et où t_1 (min) et t_2 (min) sont respectivement les temps correspondant au degré de conversion du charbon sélectionné. Dans ce travail, nous avons choisi de déterminer la réactivité entre 0 et 50 % R_{0-50} de conversion et 20 et 80 % de conversion R_{20-80} .

II.2.3 Procédure de calcination

Lors de leur introduction dans les fours de réduction, les réducteurs subissent une montée en température rapide qui peut modifier la texture poreuse et la structure du charbon de bois. Afin de reproduire les conditions d'entrée dans le four de réduction, une procédure de calcination a été utilisée afin d'étudier l'influence de cette surchauffe sur les propriétés texturales et structurales des charbons de bois ainsi que sur leur réactivité au CO_2 .

Les échantillons sont placés dans une boîte métallique afin de les protéger de l'oxydation, et introduit dans un four à moufles préalablement chauffés à 950 °C (Figure II.5). Ils sont maintenus 30 min à cette température, puis sortis du four et refroidis jusqu'à température ambiante. Le réducteur subit ainsi une pyrolyse rapide, caractérisée par une vitesse de chauffe de l'ordre de 300 °C.min⁻¹.



Figure II.5 : Dispositif expérimental utilisé pour la procédure de calcination.

Un échantillon de charbon de bois calciné portera le suffixe CAL, ainsi, le code Epi_500_90_CAL correspond à un charbon de *Picea abies* préparé à la température final de pyrolyse 500 °C avec un temps de séjour du charbon de 90 minutes à cette température et ensuite calciné.

II.3 Méthodes de caractérisation des matières premières et des produits

Dans le but de déterminer les PAR ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des charbons de bois et d'apporter des éléments pour la compréhension des phénomènes observés lors de la carbonisation, plusieurs techniques d'analyse ont été exploitées.

Les prises d'essai pour les analyses chimiques, texturales et structurales ont été réalisées à partir de 20 échantillons collectés au hasard sur deux batchs de carbonisation.

II.3.1 Composition chimique des essences de bois et des charbons

Les différentes essences de bois ont été caractérisées selon :

- leurs compositions macromoléculaires (teneur en extractibles, lignine et holocelluloses),
- leurs analyses immédiates (humidité, teneur en matières volatiles, teneur en cendres, teneur en carbone fixe),
- leurs analyses élémentaires (teneur en C, H, N et O),
- leurs compositions en matières minérales (Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, et Ti).

Matériel et méthodes

La teneur en extractibles du bois a été déterminée par extraction au Soxhlet selon la norme TAPPI 204 cm-97, mais en remplaçant le mélange éthanol/benzène par un mélange éthanol/toluène. La teneur en lignine a été obtenue en additionnant la lignine soluble et insoluble. La lignine insoluble a été déterminée en utilisant la méthode Klason selon la norme TAPPI 22 m-02, et la lignine soluble par spectrophotométrie basée sur l'adsorption du rayonnement ultraviolet à la longueur d'onde de 205nm. La teneur en holocellulose a été déterminée par différence, sur la base du bois extrait.

Les analyses immédiates ont été menées selon les normes NF EN ISO 18134-3, NF EN ISO 18123 et NF EN ISO 18122. La composition élémentaire a été déterminée suivant la norme NF EN ISO 16948, à l'aide d'un analyseur élémentaire Vario Macro Cube.

La composition minérale du bois a été déterminée par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES). Une étape préalable de minéralisation de l'échantillon a été réalisée afin de permettre d'isoler les éléments minéraux, qui peuvent être ensuite analysés. La minéralisation et l'analyse des échantillons ont été réalisées au Laboratoire Central d'Analyse de Ferroglobe (Chambéry, France). L'appareil utilisé est un Thermo Scientific iCAP 6300 ICP Spectrometer.

Les charbons de bois ont été caractérisés selon :

- leurs analyses immédiates (humidité, teneur en matières volatiles, teneur en cendres, teneur en carbone fixe),
- leurs analyses élémentaires (teneur en C, H, N et O).

Les analyses immédiates des charbons de bois ont été réalisées selon la norme NF EN 1860 et les analyses élémentaires ont été réalisées sur le même appareil que pour les bois selon la norme ASTM D5373.

II.3.2 Morphologie, densités, texture poreuse et structure des charbons de bois

La porosité est définie par le rapport du volume poreux total, correspondant à la porosité ouverte et fermée, au volume total apparemment occupé par le solide. La notion de texture poreuse désigne les caractéristiques géométriques des pores dans le matériau. Le mot structure est utilisé pour la description des solides cristallisés. Il réfère à l'arrangement géométrique des atomes (ou des ions) qui constituent le réseau cristallin. La géométrie des cubes de charbon de bois et leur aspect extérieur général sont appelés morphologie.

Les essences de bois ont été caractérisées par rapport à leur densité apparente et leur densité vraie. Les propriétés des charbons suivantes ont été déterminées : retrait lors de la carbonisation, densité

apparente, densité vraie, porosité, distribution en taille des pores, surface spécifique et degré d'organisation de la structure carbonée.

II.3.2.a Taux de retrait du bois lors de la carbonisation

Les échantillons de charbon de bois ont été mesurés géométriquement après la pyrolyse. Le rétrécissement dans la direction longitudinale du bois δ_L (%) (direction des fibres) lors de la transformation en charbon a été déterminé selon l'équation (II.5). Les rétrécissements radiaux δ_{rd} et tangentiels δ_{tg} n'ont pas été déterminés du fait de la déformation importante des échantillons dans ces directions lors de la pyrolyse.

$$\delta_L = \frac{L_i - L_f}{L_i} \cdot 100 \quad (II.5)$$

où L_i (mm) la longueur initiale de la pièce de bois et L_f (mm) la longueur du charbon de bois résultant. Les mesures des dimensions ont été réalisées pour 8 échantillons de charbons de bois collectés sur toute la longueur et la largeur du réacteur après carbonisation. Les résultats présentés dans ce document sont la moyenne sur 16 échantillons collectés sur deux batchs de carbonisation.

II.3.2.b Densité apparente

La densité apparente d'un échantillon renvoie à sa masse par unité de volume, incluant la porosité ainsi que la structure solide.

La densité apparente ρ_{app} (g.cm⁻³) est donnée par l'équation :

$$\rho_{app} = \frac{m_{échant}}{V_{app}} \quad (II.6)$$

où, $m_{échant}$ (g) est la masse anhydre de l'échantillon et V_{app} (cm³) le volume de l'échantillon.

Le volume des échantillons de bois a été déterminé par mesure des pièces cubiques, séchées à 105 °C pendant 12h, à l'aide d'un pied à coulisse précis à 0,1 mm. Les analyses ont été réalisées sur dix échantillons prélevés au hasard pour chaque essence.

Le volume pour les charbons de bois a été déterminé par déplacement d'une masse d'eau, selon le principe de la poussée d'Archimède, conformément à la norme ASTM D2395-07. La densité apparente a été mesurée pour 8 échantillons de charbons de bois collectés sur toute la longueur et la largeur du réacteur après carbonisation. Les résultats présentés dans ce document sont la moyenne sur 16 échantillons collectés au hasard sur deux batchs de carbonisation. L'installation expérimentale utilisée pour déterminer le volume des échantillons est présenté Figure II.6.



Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisée pour la mesure de la densité apparente des charbons.

II.3.2.c Densité vraie

La densité vraie se réfère à la structure solide du carbone, c.à.d. les parois des pores du charbon de bois [80]. La densité vraie du charbon de bois a été déterminée par pycnométrie à l'hélium à l'aide d'un Micromeritics AccuPyc 1340 équipé d'une chambre de 1 cm³. Les atomes d'hélium sont considérés comme capables de pénétrer tous les pores ouverts dans la particule de charbon de bois. L'appareil mesure le volume de la structure carbonée (et les pores fermés non accessibles au gaz) en détectant le changement de pression dû au volume d'hélium déplacé par l'échantillon dans une chambre scellée et sous pression.

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons broyés < 500 µm. La densité vraie ρ_{vraie} (g.cm⁻³) est la masse de l'échantillon divisée par le volume de la structure solide du carbone conformément à l'équation :

$$\rho_{vraie} = \frac{m_{\text{échant}}}{V_{He}} \quad (II.7)$$

où $m_{\text{échant}}$ (g) est la masse sèche de l'échantillon et V_{He} (cm³) le volume de la structure carbonée déterminé par pycnométrie hélium. Les analyses ont été réalisées deux fois pour chaque échantillon.

II.3.2.d Porosité

La porosité est le rapport entre le vide et la matière dans le charbon de bois. Elle est calculée à partir de la densité vraie et de la densité apparente selon l'équation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{vraie}} \cdot 100 \quad (II.8)$$

où ε (%) est la porosité du charbon de bois, ρ_{app} est sa densité apparente (g.cm^{-3}) et ρ_{vraie} sa densité vraie (g.cm^{-3}).

II.3.2.e Surface, volume et distribution en taille de la macro- et mésoporosité

La distribution en taille des macropores et d'une partie des mésopores (jusqu'à 10 nm) du charbon de bois a été déterminée par porosimétrie au mercure. Cette technique d'analyse ne permet cependant pas la mesure des pores de l'ordre du nanomètre. La détermination de la distribution en taille des pores se fait par intrusion de mercure sous pression dans l'échantillon. Le mercure est un fluide non mouillant vis à vis de la quasi-totalité des solides, c'est à dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans leur porosité. Cela permet de contrôler l'injection du mercure dans l'échantillon grâce à la pression. Plus la pression augmente, plus le mercure pénètre dans des pores de diamètre de plus en plus faible. Il s'agit d'une méthode destructive qui présente le risque d'écraser le matériau sous l'effet de la pression et d'endommager la texture poreuse, notamment dans le cas du charbon de bois qui est un matériau considéré « fragile » [119].

A chaque pas de pression, le volume qui pénètre dans les pores est mesuré. En se basant sur l'hypothèse de pores de forme cylindrique, la relation entre le diamètre des pores et la pression de remplissage du mercure est donnée par l'équation de Washburn :

$$\phi_P = \frac{-4\gamma \cos \varphi}{P} \quad (II.9)$$

où ϕ_P (μm) est le diamètre des pores, P (MPa) est la pression de remplissage, φ ($=130^\circ$) est l'angle de contact du mercure et γ ($=0,485 \text{ N.m}^{-1}$) est la tension de surface du mercure à 298 K. La gamme de pore étudié se situe dans l'intervalle [0,01 - 200] μm .

Il est possible alors de tracer la répartition du volume de pores V_{Hg} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) de l'échantillon en fonction du diamètre considéré. Cette courbe peut-être tracée soit en valeurs discrètes, soit en valeurs cumulées. La distribution discrète est néanmoins plus parlante pour juger de la porosité d'un réducteur. Il est également possible de déterminer la surface S_{HG} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) correspondant au volume poreux. Le calcul de S_{HG} se base sur l'hypothèse purement théorique de pores continus et cylindriques, ce qui ne correspond généralement pas à la réalité du réseau poreux.

Il faut toutefois noter que le passage de la courbe caractéristique d'injection à la distribution en tailles des pores est possible par l'hypothèse d'un espace poreux constitué de troncs cylindriques connectés

de diamètre variable. En réalité, la pénétration du mercure se fait par contamination de proche en proche à partir de la surface. A une pression donnée, pour qu'un pore cylindrique qui a le diamètre suffisant pour être rempli le soit effectivement, il faut de plus qu'il existe un chemin continu pénétrable entre ce pore et la surface de l'échantillon. Le chemin permettant d'accéder à partir de la surface à un pore donné est composé de pores de toutes les tailles remplissables à la pression considérée. Ce chemin n'existant pas toujours la totalité des pores potentiellement remplissables ne sont pas effectivement remplis et il peut exister un remplissage différé de certains pores. L'expérience de Ferroglobe a cependant montrée que la porosimétrie au mercure était une technique adaptée pour la plupart des réducteurs utilisés.

Les analyses de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur un porosimètre Micromeretics AUTOPORE III. Environ 1-2 g d'échantillons, préalablement séchés à 105 °C pendant 12h, de granulométrie [4 ; 7] mm sont introduits dans l'appareil dans lequel on fait le vide, avant d'y introduire le mercure. La pression de départ est de 0,005 MPa, puis elle est portée progressivement jusqu'à 125 MPa. Les courbes présentées dans ce document sont la moyenne de trois analyses.

Une des valeurs mesurées par Ferroglobe est le volume des pores de diamètre supérieur à 12,5 µm. L'expérience a montré que ce volume permet dans un premier temps d'estimer si un réducteur a des chances d'être réactif ou non au four dans le cas des réducteurs fossiles. Il s'agit d'une coupure arbitraire pour distinguer les gros pores, permettant au gaz réactif de pénétrer dans la particule, des petits pores fournissant la surface réactive. Ce choix de volume est bien entendu artificiel et ne peut pas matérialiser une frontière entre faible et forte réactivité. L'examen de la courbe de porosité dans son ensemble reste toutefois nécessaire pour un diagnostic pertinent. En tout état de cause, la mesure de porosité est une première estimation de la réactivité. Une corrélation entre faible porosité et manque de réactivité dans les fours de réduction est généralement observée, mais celle-ci n'explique pas toujours tout.

II.3.2.f Surface spécifique, volume et distribution en taille de la méso- et microporosité

La surface spécifique des charbons a été déterminée par adsorption d'azote liquide à -196 °C selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller, plus connus sous les initiales BET. Outre la détermination de surface spécifique, l'adsorption d'azote permet d'explorer la micro et la mésoporosité dans le domaine [0,0005 - 0,4] µm [119]. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de l'échantillon. Il permet une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon et de déterminer l'aire de la totalité de la surface des particules accessibles aux molécules de gaz.

L'isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité d'adsorption à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression partielle. Selon l'IUPAC, les courbes d'isotherme d'adsorption peuvent être classées en 6 types différents (du type I à VI) correspondant à un type de porosité. Les isothermes obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précités. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour analyser une isotherme expérimentale. Le calcul de surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement selon la méthode développée par Brunauer, et al. [120] Pour les matériaux mésoporeux et macroporeux (taille de pore de quelques nanomètres et plus), le modèle est valide et son application se fait dans le domaine classique de pression relative entre 0,1 et 0,3. Pour les échantillons microporeux, les hypothèses de la méthode BET ne sont plus respectées. En effet, la méthode BET suppose une interaction avec une surface plane, ce qui n'est pas vérifié pour les matériaux fortement microporeux.

Cependant, la surface spécifique S_{BET} peut être utilisée comme index de la texture des matériaux en l'appliquant entre 0,01 et 0,05. Ce n'est pas une vraie surface mais un indicateur de microporosité. Les mesures de surface effectuées par d'adsorption d'azote N_2 ne représentent pas toujours le réseau microporeux car la diffusion de N_2 dans les micropores est lente et dans certaines circonstances l'équilibre d'adsorption ne peut être atteint au cours de l'expérience [91]. Le volume poreux total V_{N_2} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) est mesuré à partir de la quantité de diazote adsorbé à la pression relative de 0,995. Ce volume est une approximation dans le cas des matériaux microporeux. La taille des pores a été estimée par la méthode DFT (Density Functional Theory) qui utilise une reconstruction de l'isotherme à partir d'une distribution en taille des pores. Le modèle de pores utilisé est basé sur l'hypothèse de pores en fente ayant un ratio profondeur sur largeur prédéfini. Il suppose aussi un potentiel d'interaction qui est celui de l'azote à 77K sur du graphite. Ces deux aspects sont inexacts dans les faits (la forme des pores n'est pas celle-là et le potentiel sur du graphite peut être très différent de celui avec un carbone désordonné) mais les comparaisons entre DFT et les d'autres méthodes d'analyse de distribution poreuse sur différents types de carbone ont montré un accord correct.

Les analyses ont été réalisées par les laboratoires de L'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Mulhouse, France). Deux appareillages de conception et de performance similaires ont été utilisés pour effectuer les mesures : un ASAP 2020 et un ASAP 2420 de Micromeritics. La seule différence notable entre ces deux appareils est que le second dispose de 6 ports d'analyse permettant l'obtention d'isothermes sur tout le domaine de pression contre un seul pour le 2020. Les charbons de bois comportent souvent des pores de très petites tailles (inférieurs au nanomètre) ; la préparation de ces échantillons doit donc être réalisée avec soin. Un dégazage a d'abord été opéré pendant une nuit

à 150 °C sous vide secondaire (10^{-6} mmHg). L'échantillon a ensuite été transféré du port de dégazage au port d'analyse et un nouveau dégazage de 3 heures sous vide secondaire a été réalisé. La mesure de l'isotherme a ensuite pu commencer. Les premiers points de mesure correspondent à des pressions d'équilibre très basses, ce qui réclame souvent un temps assez long de stabilisation. La durée de mesure de l'ensemble de l'isotherme est en général comprise entre 24 et 48 h.

II.3.2.g Degré d'organisation de la structure carbonée

Selon la littérature, les propriétés structurales de la biomasse peuvent être analysées par diffraction des rayons X (XRD). Néanmoins, plusieurs spécialistes ont émis de sévères critiques sur la validité de la théorie des microcristallites graphitique liée à l'analyse XRD de carbones désordonnés [121]. Selon ces derniers, la spectroscopie Raman apparaît plus appropriée.

La spectrométrie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure d'un matériau. Cette technique a déjà permis à certains chercheurs de déterminer les caractéristiques structurales de matériaux carbonés tels que les charbons de bois [122,123]. Le charbon de bois est une matière carbonée non organisée. Sa structure est hétérogène car il existe différents types de liaisons carbonées avec des orientations diverses. La spectroscopie Raman permet de déterminer qualitativement les différentes unités structurales formant la matrice carbonée : elle permet de différencier les différents allotropes du carbone (carbone pyrolytique, carbone graphitique, etc.) dans un échantillon de charbon.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Celui-ci est porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique (d'une seule longueur d'onde) de type laser. Il émet ensuite une radiation collectée et analysée par un détecteur adéquat. Les photons qui interagissent avec le matériau sont réfléchis, absorbés ou dispersés. La spectroscopie Raman se concentre sur les photons dispersés. Ceux-ci se dispersent le plus souvent élastiquement (diffusion Rayleigh). En diffusion Rayleigh, la radiation incidente est diffusée sans changement d'énergie, donc de longueur d'onde. Cependant, environ 1 photon sur 1 million est dispersé inélastiquement (diffusion Raman). En diffusion Raman, le photon incident interagit avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie au photon qui est diffusé respectivement avec une longueur d'onde plus basse (décalage de Stokes) ou plus haute (décalage anti-Stokes). Le décalage de Stokes est le phénomène le plus courant. Le photon a interagi avec le nuage d'électrons des liaisons des groupes fonctionnels, excitant un électron dans un état virtuel. L'électron se relaxe ensuite dans un état de vibration ou de rotation excitée. Le photon perd ainsi une partie de son énergie et est détecté sous forme de diffusion Raman de Stokes (Figure II.7, la fréquence d'excitation du laser est représentée par les flèches vers le haut et est beaucoup plus élevée en énergie que les vibrations moléculaires). Cette

perte d'énergie est directement liée au groupe fonctionnel, à la structure de la molécule à laquelle elle est attachée, aux types d'atomes dans cette molécule et à son environnement [52].

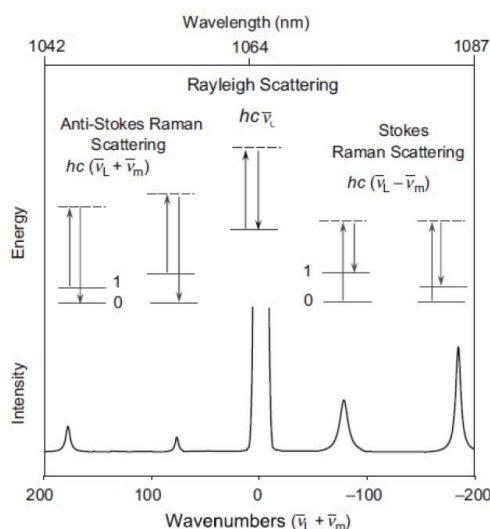


Figure II.7 : Illustration schématique de la diffusion de Rayleigh ainsi que de celle de Raman Stokes et anti-Stokes. Les lignes en pointillés indiquent "l'état virtuel" [52].

Les analyses ont été réalisées par les laboratoires de L'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Mulhouse, France). Un Horiba Labram BX40 a enregistré le spectre Raman des différents charbons. Un laser d'excitation vert de longueur d'onde 532 nm a été utilisé. Les échantillons ont été broyés et homogénéisés au mortier avant analyse. Pour chaque échantillon, un atténuateur est utilisé pour que la puissance du laser ne modifie pas l'échantillon. Pour chaque échantillon, une matrice de 3x3 spectres a été obtenue. Pour les matériaux carbonés désordonnés, comme le charbon de bois, le spectre Raman est considéré comme une combinaison de plusieurs bandes correspondant chacune à différentes structures carbonées. Chaque spectre a été déconvolué séparément et les résultats présentés dans cette thèse sont les valeurs moyennes et les écart-types obtenus à partir de ces neuf valeurs. Les spectres ont été déconvolués en huit bandes principales présentées (Tableau II.1), comme proposé par {Elmay, 2015 #492@@author}. Ce modèle utilise une fonction gaussienne pour chaque pic i.

Matériel et méthodes

Tableau II.1 : Principal bandes considérées et leur attribution des spectres Raman.

Longueur d'onde	Nom du pic	Attribution
1160 cm^{-1}	D2	Élongation des fonctions éthers C-O-C
1260 cm^{-1}	D1	D1 Éthers aromatiques
1330 cm^{-1}	D	Défaut dans les empilements de cycles aromatiques
1440 cm^{-1}	R	Cisaillement des fonctions CH_2
1500 cm^{-1}	S	Élongation des liaisons C-C doubles et aromatiques
1600 cm^{-1}	G	Respiration du cycle aromatique dans les domaines graphitiques
1640 cm^{-1}	G1	Fonctions carbonyles
1700 cm^{-1}	G2	Fonctions carbonyles

La Figure II.8 présente un exemple de déconvolution du spectre Raman d'un charbon de bois. Deux pics principaux sont apparents : le pic G lié aux empilements graphitiques, et le pic D dû aux empilements comportant des défauts.

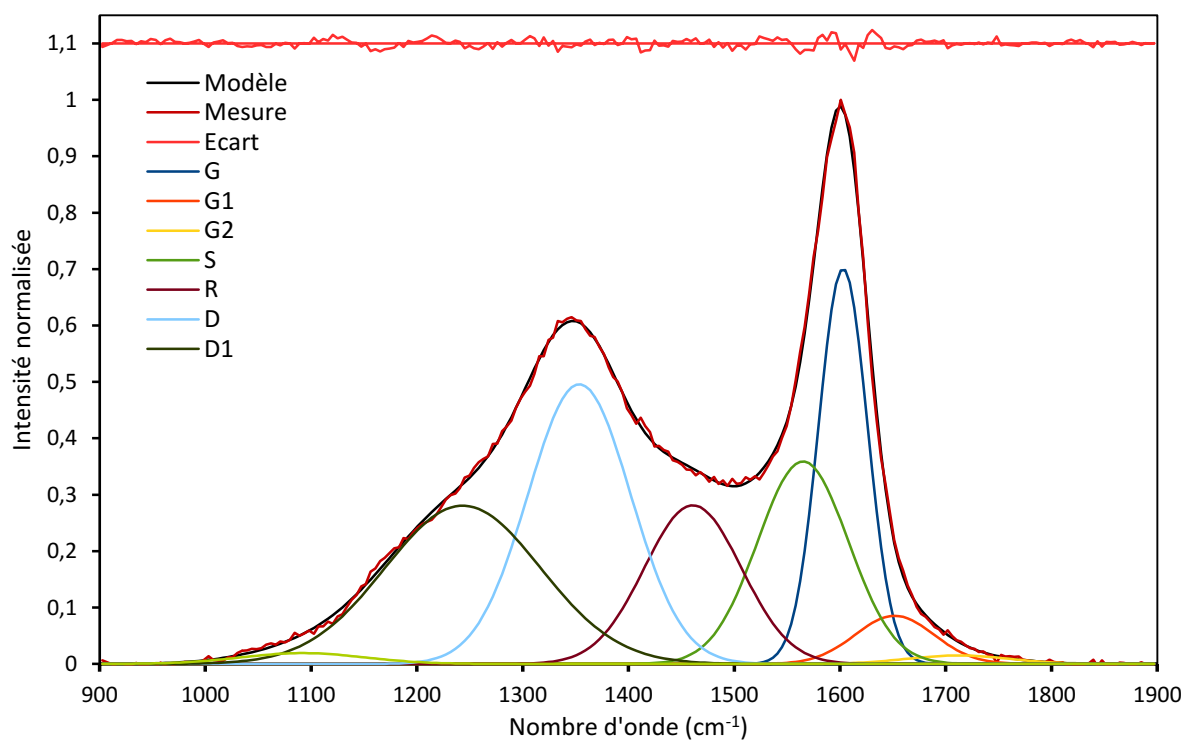


Figure II.8 : Exemple de déconvolution du spectre Raman d'un échantillon de charbon de bois. L'écart quadratique total est 0,0120.

L'analyse quantitative des spectres se fait souvent par comparaison des rapports de pics. Le ratio I_D/I_G entre les pics D et G est souvent utilisé comme indicateur structural du suivi de la carbonisation et de

la graphitisation des matériaux, tout comme la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic G {Ishimaru, 2007 #508}. Certains auteurs utilisent la hauteur des pics, d'autres la surface. Dans cette thèse, la seconde méthode a été utilisée.

II.3.3 Propriétés mécaniques des charbons de bois

II.3.3.a Résistance à la compression

La résistance à la compression, ou résistance mécanique à l'écrasement, du charbon de bois fait référence à sa capacité à supporter une charge ou une force qui tend à réduire sa taille par compression (écrasement). Elle peut être utilisée pour évaluer sa capacité à résister aux contraintes mécaniques pendant le transport et la manutention, ainsi qu'aux contraintes existantes dans la charge du four [82,100].

Cette propriété est généralement évaluée par compression statique d'une pièce de charbon jusqu'à rupture. Pour ce type d'essai, la pièce étudiée doit posséder deux surfaces plates et parallèles où la charge est appliquée et doit être exempte de vides et de fissures [82]. Par conséquent, ce type d'essai n'est pas approprié pour déterminer la résistance à la compression de charbons de bois produits dans les réacteurs industriels dans lesquels les particules ont une forme irrégulière et contiennent des fissures. De plus, le comportement en compression d'une seule particule de charbon ne semble pas représentatif du comportement en lit du charbon de bois en milieu industriel.

Dans cette étude, la résistance à la compression du charbon de bois en lit a été évaluée. Le protocole d'essai utilisé s'inspire de celui mis au point par le Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) du département de génie forestier de l'Université fédérale de Viçosa (Brésil). Une procédure similaire a été utilisée par Assis [100]. Les essais de compression du lit se basent sur l'écrasement d'une quantité d'échantillon de charbon de bois de taille contrôlée par une charge compressive et l'analyse subséquente de la distribution granulométrique des échantillons. Les essais ont été conduits à l'unité BioWooEB du Cirad (Montpellier, France), où un dispositif expérimental spécifique a été conçu (Figure II.9).

Un volume de 5 L de charbon de granulométrie [22,4 - 32] mm ou [22,4 - 26,5] mm est placé dans une enceinte cylindrique ayant un diamètre interne de 285 mm. Le lit est formé de trois couches de charbon et correspond à une masse comprise entre 500 g et 1 kg selon l'essence choisie. Les dimensions de l'enceinte par rapport aux dimensions des morceaux de charbon permettent de négliger les effets de bord. L'enceinte est placée dans une machine d'essai universelle (ADAMEL Lhomargy DY 36 - DY36D MTS) et une force est appliquée par un piston d'un diamètre de 275 mm à une vitesse

constante de $0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ jusqu'à atteindre la pression de 2 kg.cm^{-2} . Le piston est monté sur une rotule pour assurer l'application uniforme de la force sur toute la surface du lit.



Figure II.9 : Dispositif expérimental pour les essais de compression.

La granulométrie utilisée pour les essais de compression est différente entre la première et la seconde partie de l'étude, les échantillons de charbon de bois ayant des dimensions variables selon les essais de carbonisation. La variation de volume causée par le retrait lors de la carbonisation du bois dépend, entre autres facteurs, de la température finale de pyrolyse et de l'essence de bois considérée. Ainsi, pour la première partie de l'étude les essais de compression ont été réalisés avec une granulométrie comprise entre 32 et 22,4 mm pour *Epi* et *E.glo* et avec une granulométrie comprise entre 26,5 et 22,4 mm pour la deuxième partie de l'étude.

Après compression, le charbon est tamisé à travers une colonne de tamis et la masse des différentes fractions est mesurée afin d'obtenir la distribution granulométrique. La résistance à la compression peut être quantifiée à l'aide d'un indice de stabilité S (%), indicateur de la capacité du charbon à résister à la rupture. Il s'agit du pourcentage de charbon de bois retenu par un tamis donné par rapport à la masse initiale et est défini par l'équation :

$$S = \frac{m_r}{m_i} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

où m_i (g) est la masse initiale du charbon avant la compression et m_r (g) la masse du charbon après tamisage retenue par le tamis concerné. Dans cette étude, la quantité de charbon de bois retenue par le tamis d'ouverture 18 mm a été arbitrairement choisie pour calculer l'indice S . Les résultats sont la moyenne de deux essais.

II.3.3.b Friabilité

La friabilité est la capacité du charbon à produire de fines particules (fines) en raison de l'action combinée de l'abrasion, des chocs et de la chute, en particulier pendant la manutention et le transport [3].

Il n'y a pas de méthode standard pour évaluer cette propriété dans le charbon de bois. Dès lors, nous avons choisi d'utiliser le test de tambour comme décrit par Oliveira, et al. [3], avec certaines adaptations. Des procédures similaires ont été utilisées par d'autres auteurs [93,104]. Le dispositif expérimental (Figure II.10) comprend un tambour rotatif (diamètre 30 cm et longueur 25 cm) fixé sur un axe horizontal. Le tambour est équipé d'une plaque d'acier le long d'un rayon. Un échantillon de charbon de bois d'une masse de 150 g et de comprise entre 32 et 26,5 mm est placé dans le tambour et soumis à une rotation à 30 tr.min⁻¹ pendant 15 minutes. Les morceaux de charbon de bois sont soumis à des chocs et des frictions entre eux et le tambour. Ils sont également soumis à une chute depuis le haut du tambour lorsqu'ils sont entraînés par la plaque logée dans le tambour.



Figure II.10 : Tambour rotatif utilisé pour le test de friabilité.

Le charbon est ensuite tamisé à travers une colonne de tamis et la masse des différentes fractions produites est mesurée afin de déterminer la distribution granulométrique. La friabilité peut être quantifiée par l'indice de friabilité F (%), qui donne une idée de la quantité de fines qui peut être produite potentiellement par le charbon de bois. Il est calculé comme le pourcentage de charbon passant à travers un tamis donné selon l'équation.

$$F = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad (\text{II.11})$$

Matériel et méthodes

où m_i (g) est la masse initiale de charbon de bois avant qu'il soit placé dans le tambour et m_r (g) la masse du charbon après tamisage retenue par le tamis concerné. Dans cette étude, le charbon de bois ayant une taille inférieure à 6,3 mm est considéré comme une particule fine. Cela correspond à la taille des particules fines à éviter dans le procédé de production du silicium [17]. Les résultats sont la moyenne de deux essais.

Chapitre III

Production de charbon de bois en lit fixe

Chapitre III Production de charbon de bois en lit fixe

La première partie de ce chapitre présente la mise en place et la caractérisation du réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe. Le fonctionnement du pilote pour différentes conditions opératoires est décrit, ainsi que les procédures spécifiquement développés dans le cadre de cette thèse. Un plan des expérimentations a ensuite été établi afin de produire les différents charbons qui seront étudiés.

La seconde partie présente la caractérisation physico-chimique des deux essences de bois utilisées pour la production du charbon de bois réducteur. Des charbons produits pour différentes conditions de pyrolyse ont été caractérisés au niveau de leurs rendements massiques et de leur composition.

III.1 Choix et mise en place du réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe

Il existe un grand nombre de procédés pour la production de charbon de bois qui peuvent être regroupés en trois catégories en fonction du mode opératoire utilisé [124] :

- Les *procédés par combustion partielle*, pour lesquels l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion contrôlée d'une partie de la charge.
- Les *procédés par chauffage externe* pour lesquels l'énergie nécessaire est fournie à la charge par un foyer de chauffage externe et par l'intermédiaire d'une surface d'échange, sans oxygène dans le réacteur.
- Les *procédés par contact de gaz chauds*, pour lesquels l'énergie est fournie par la mise en contact direct de la charge et d'un gaz chaud provenant d'un foyer externe, généralement alimenté par les vapeurs de pyrolyse.

Pour alimenter une de ses unités de production de silicium d'Afrique du Sud, Ferroglobe installe actuellement une unité de carbonisation de charbon de bois en batch par chauffage externe, mise au point et développée par l'entreprise Carbon Engineering.

Il s'agit d'un procédé de pyrolyse en lit fixe et à pression atmosphérique, une technologie répandue dans l'industrie de la production du charbon de bois. Ce procédé a été choisi pour sa robustesse et son fonctionnement simple avec peu de paramètres à contrôler [65,124].

Le réacteur pilote (chapitre 2) mis au point dans le cadre de la thèse a été conçu pour pouvoir répliquer des conditions de pyrolyses similaires à celle de l'unité d'Afrique du Sud et étudier l'influence des paramètres de pyrolyse sur la qualité du charbon produit pour un usage comme agent réducteur. Pour mener cette étude, un certain nombre de prérequis ont été identifiés et sélectionnés pour le dimensionnement du réacteur, à savoir :

- Une production pour un même essai d'une quantité homogène de charbon suffisante (> 3 kg) pour les essais de caractérisation (notamment les essais mécaniques),
- Une utilisation de matière première de granulométrie proche de celle utilisée dans l'industrie (30 mm). Un facteur 10 est considéré pour une réduction d'échelle adéquate des lits fixes. Un diamètre de 280 mm a donc été choisi pour le réacteur,
- Une optimisation des transferts de chaleur et de matières pour limiter les gradients thermiques au sein de la charge. Pour cela le four est équipé de trois zones de chauffe indépendantes, assurant ainsi une zone de chauffe homogène du lit de bois,
- Une température finale maximale supérieure à 800°C , afin de produire des charbons de bois à haut carbone fixe et de pouvoir étudier l'influence des hautes températures sur la résistance mécanique du charbon produit,
- Une instrumentation permettant de mesurer en continu les variations de températures au sein du lit de bois et d'étudier l'évolution de la pyrolyse tout au long de la carbonisation,
- Un refroidissement rapide de la charge dans le réacteur par convection forcée d'air entre le réacteur et les éléments chauffants et par l'injection d'un gaz inerte permettant de stopper rapidement les réactions de pyrolyse à un temps de séjour donné.

III.2 Caractérisation du pilote de pyrolyse

Afin de déterminer les conditions opératoires et le plan des essais pour la thèse, nous avons défini les conditions limites d'utilisation du pilote, ainsi que des gammes de valeurs pertinentes pour les différents paramètres.

Les paramètres opératoires du procédé sont : la température finale de consigne, la vitesse de chauffe de consigne (des résistances) et le débit d'azote en chauffe et en refroidissement. Ces paramètres sont susceptibles d'influer sur la température de la charge et son homogénéité, ainsi que sur sa vitesse de chauffe et son refroidissement. Cette influence présumée a été étudiée à travers 17 essais préliminaires de pyrolyse.

Pour ces essais préliminaires, une charge de 4 kg de plaquettes de pin maritime (*Pinus pinaster*) a été utilisée, avec une granulométrie comprise entre 10 et 20 mm. Les plaquettes de pin étaient stockées depuis au moins 6 mois et avaient une humidité stable aux alentours de 10 %. Elles ont été séchées à 105°C pendant au moins 12h préalablement à toute pyrolyse. La hauteur de la charge dans le réacteur en début d'essai se situait juste sous le thermocouple T_5 . Pour ces essais préliminaires, une fois la température de consigne atteinte, elle était maintenue pendant 60 min au minimum afin de vérifier la stabilité des températures.

L'ensemble des valeurs étudiées pour chaque paramètre est donné ci-après :

- Débit d'azote en chauffe Q_{N_2} : 20, 15, 10, 7, 5, 1, 0 NL.min^{-1}
- Vitesse de chauffe de consigne v_{cons} : 15, 10, 5, 4, 3, 2.5 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$
- Température finale de consigne T_{cons} : 350, 400, 450, 500, 550, 850 $^{\circ}\text{C}$
- Débit d'azote en refroidissement Q_{ref} : 30, 20, 10, 5, 1 NL.min^{-1}

L'instrumentation du réacteur permet la mesure de 3 températures sur un rayon du réacteur et à quatre hauteurs différentes, soit un total de 12 points de mesures. Les profils de montée en température ainsi obtenus ont permis d'étudier l'évolution des réactions de pyrolyse au sein de la charge.

Sur la Figure III.1, les profils de montée en température sont associés à un schéma de la position des points de mesures. Afin de faciliter la description des phénomènes observés, la charge est divisée en deux zones : la zone « Bord » (B) correspond aux points de mesures les plus proche des parois, et la zone « Centre » (C) correspond aux points de mesures centraux. La hauteur dans la charge est quant à elle définie par le numéro du thermocouple.

III.2.1 Considérations générales

Bien que le comportement de la charge en pyrolyse diffère selon les paramètres de fonctionnement imposés, un certain nombre d'observations générales peuvent être faites à partir de tous les essais de pyrolyse préliminaires. La Figure III.1 présente les profils caractéristiques de montée en température au sein du réacteur à différentes positions. Les points de mesures situés au bord de la charge ne sont présentés que pour un seul côté du réacteur mais sont représentatifs du comportement de l'ensemble de la zone bord.

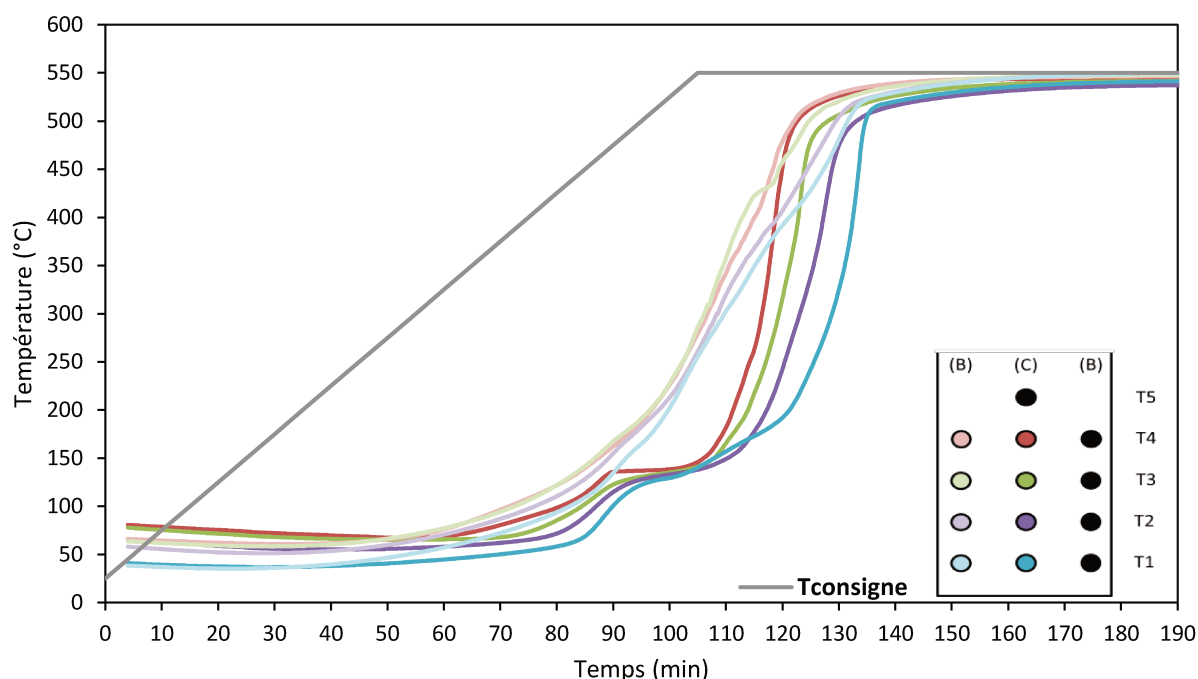


Figure III.1 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{cons} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, $Q_{N2} = 1\text{ Nl.min}^{-1}$).

Les réactions de pyrolyse démarrent dans premier temps sur les bords de la charge (B), dans la zone la plus proche des résistances, puis le front de pyrolyse se déplace progressivement vers le centre de la charge (C). Il existe un gradient de température des parois vers le centre du réacteur jusqu'à une température de 450 - 500 °C (selon les paramètres de fonctionnement). Pour des températures supérieurs, les températures dans le réacteur sont relativement homogènes (25 °C d'écart). Le front de pyrolyse se déplace également du haut (T4) vers le bas de charge (T1). La montée en température de la charge est réalisé en différée du haut vers le bas du réacteur, la température au point T4 s'élève en premier et la température au point T1 en dernier. Ce phénomène est plus marqué au centre de la charge. Il existe un espace entre le sommet de la charge et la partie supérieure du réacteur rempli de gaz chauds. La température de cet espace s'élève plus rapidement que celle de la charge et apporte de la chaleur depuis le haut vers le bas du réacteur. Les profils de montée en température ont la même allure sur une même hauteur de la charge.

A partir de 250 °C et jusqu'à 450-500 °C, la vitesse de chauffe au sein de la charge est toujours plus élevée que la vitesse de chauffe de consigne. Cela est dû aux réactions exothermiques de pyrolyse qui apparaissent à ces températures. L'énergie générée par ces réactions s'additionne à celle produite par les résistances.

III.2.2 Influence du débit d'azote en chauffe

L'influence du débit d'azote sur l'homogénéité des températures et la vitesse de chauffe au sein de la charge a été étudiée. Les températures et vitesses de chauffe de consigne ont été fixées, et différents débits d'azote ont été utilisés :

- $T_{\text{cons}} : 550\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $v_{\text{cons}} : 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$
- $Q_{\text{N}_2} = 20, 15, 10, 7, 5, 1, 0\text{ NI.min}^{-1}$

Les profils de montée en température dans la charge pour les points T1C et T2C sont donnés respectivement en Figure III.2 et Figure III.3. Les profils de montée en température pour les points T1B et T2B sont donnés en annexe C.

A noter que les températures mesurées en T2C sont représentatives de celles mesurées au centre de la charge, excepté pour T1 comme discuté ci-après.

Le débit d'azote pendant la chauffe influence uniquement la montée en température de la partie basse de la charge, au niveau du thermocouple T1 (Figure III.2). Une augmentation du débit d'azote, notamment au-dessus de 10 NI.min^{-1} , entraîne une montée en température précoce du bas de la charge et une augmentation de la vitesse de chauffe au niveau de T1. L'énergie apportée par le gaz chaud ne favorise les réactions de pyrolyse que dans la zone basse du réacteur et la montée en température de cette zone diffère de celle observée dans les zones supérieures.

Contrairement à ce que nous avons anticipé, l'homogénéité en température et la de vitesse chauffe du reste de la charge (Figure III.3) ne sont pas impactées par le débit d'azote. Ce dernier n'influence pas non plus l'homogénéité et la vitesse de chauffe au bord de la charge. Le débit d'azote n'influe pas non plus sur le décalage dans le temps de la montée en température sur la hauteur de la charge. Cela est dû au fait que la chaleur apportée par le gaz vecteur est intégralement consommée par les réactions de pyrolyse dans la zone basse su réacteur.

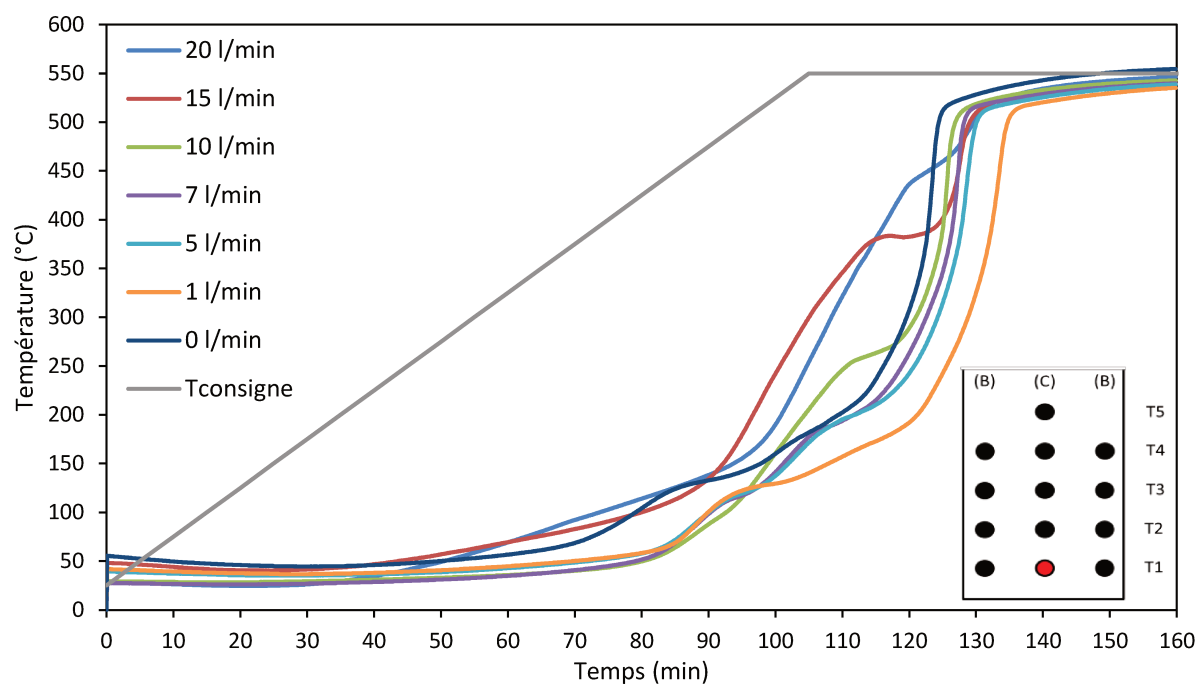


Figure III.2 : Evolution des températures au point T1C de la charge en fonction du temps

($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{cons} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).

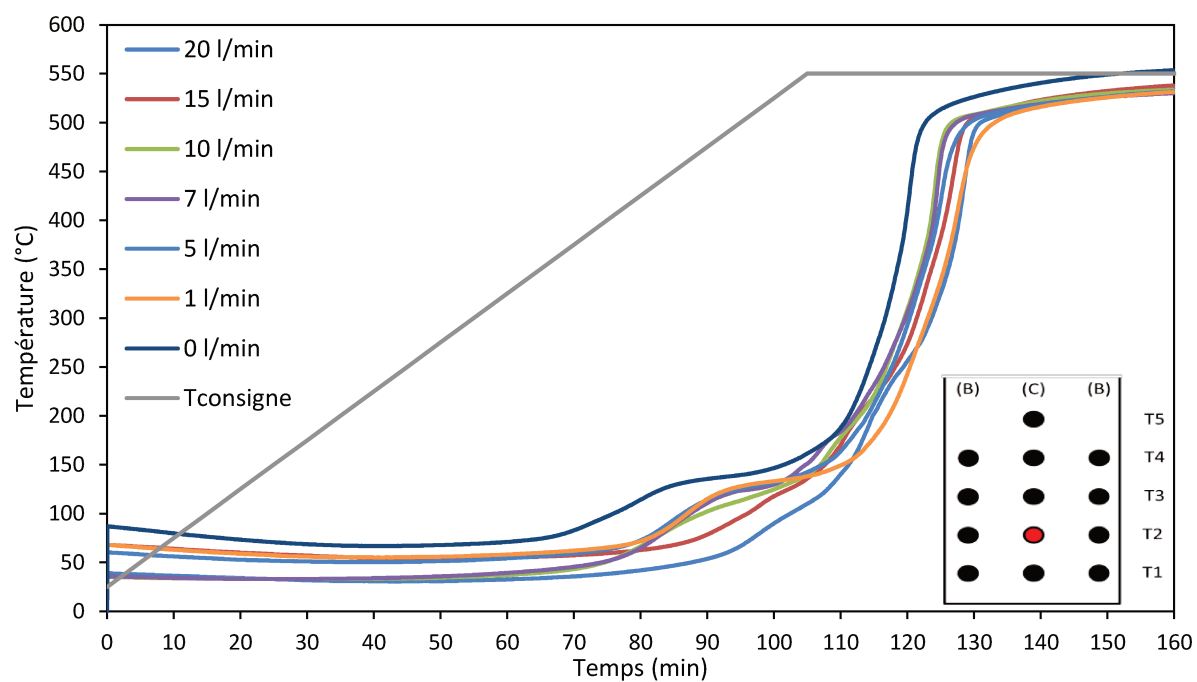


Figure III.3 : Evolution des températures au point T2C de la charge en fonction du temps

($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{cons} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).

Lorsqu'aucun gaz vecteur n'est utilisé, la température finale dans le réacteur se stabilise plus difficilement que pour les autres essais et un léger dépassement de la température de consigne est observé.

Un faible débit d'azote ($Q_{N_2} = 1 \text{ NI.min}^{-1}$) est donc retenu pour assurer une température relativement homogène dans la charge pendant toute la durée de production du charbon.

III.2.3 Influence de la vitesse de chauffe de consigne

L'influence de la vitesse de chauffe de consigne sur l'homogénéité des températures et la vitesse de chauffe au sein de la charge a été étudiée. La température de consigne et le débit d'azote ont été fixés, et différentes vitesses de chauffe de consigne ont été utilisées :

- $T_{\text{cons}} : 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $v_{\text{cons}} : 15, 10, 5, 4, 3, 2.5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$
- $Q_{N_2} = 5 \text{ NI.min}^{-1}$

Les profils de montée en température dans la charge pour $v_{\text{cons}} = 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et $15 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ sont présentés respectivement Figure III.5 et Figure III.4.

Une augmentation de la vitesse de chauffe de consigne favorise la montée en température différée sur la hauteur de la charge. Au centre de la charge, la température au point T4 s'élève avant celle de T1. La montée en température au bord de la charge est globalement plus homogène qu'au centre, quelle que soient la vitesse de chauffe de consigne.

La vitesse chauffe de la charge a été calculée entre les températures 250 et 400 $^{\circ}\text{C}$, par approximation linéaire ($R^2 > 0,9$). Les résultats pour différentes vitesses de chauffe de consigne aux points T2C et T2B sont donnés Tableau III.1. Les vitesses de chauffages calculées en ces points sont représentatives de celles dans toutes la charge. Une augmentation de la vitesse de chauffe de consigne entraîne une augmentation de la vitesse de chauffe de la charge v_{charge} . Cette augmentation est plus importante au centre qu'au bord de la charge. Lorsque $v_{\text{résit}}$ est augmentée de 2,5 à 10 $^{\circ}\text{C /min}$, la vitesse de chauffe au point T2B augmente de 6,5 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ à 11,2 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, alors qu'au point T2C elle augmente de 16,8 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ à 28,4 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. La vitesse de chauffe calculée au centre est environ 2,5 fois plus rapide qu'au bord de la charge.

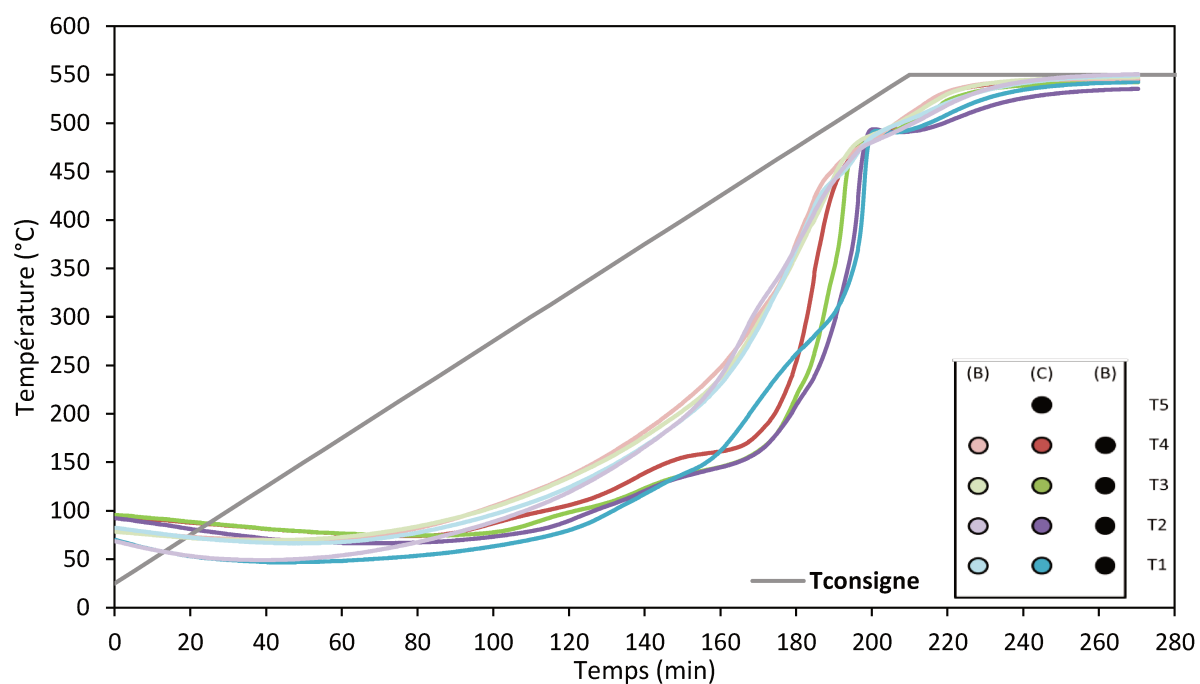


Figure III.4 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{résist} = 2.5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{N_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).

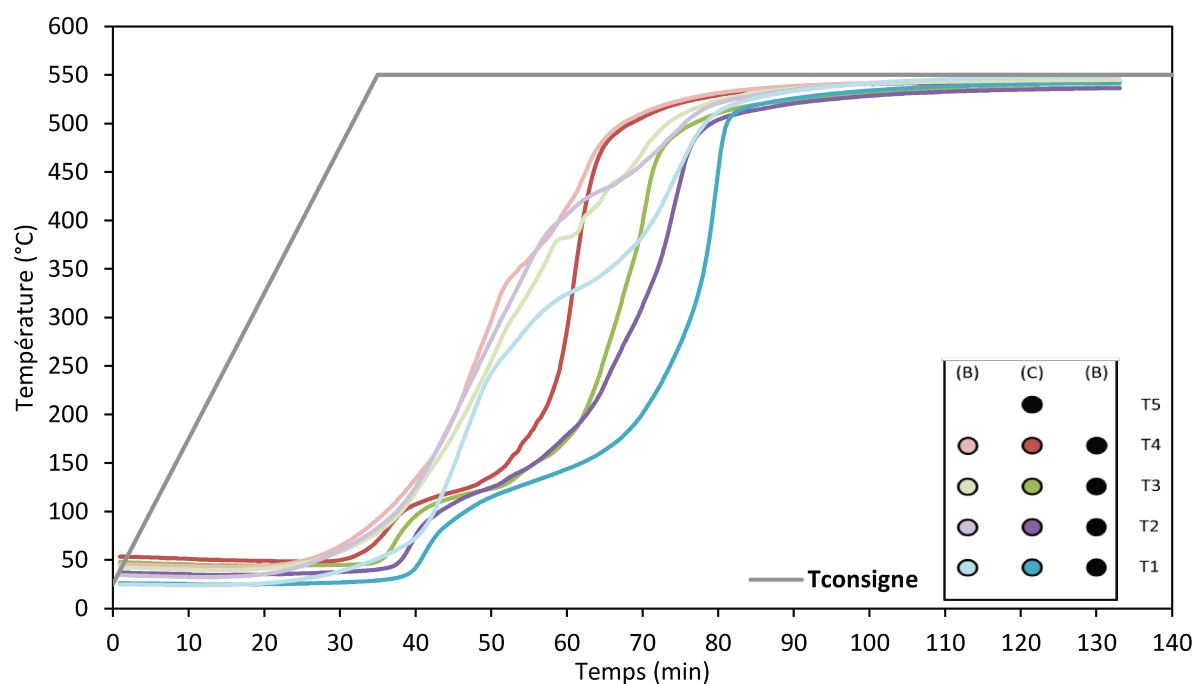


Figure III.5 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{résist} = 15\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{N_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).

Production de charbon de bois en lit fixe

Il n'est pas possible de contrôler précisément la vitesse de chauffe dans la charge à l'échelle pilote. Ce paramètre est cependant important pour le procédé. En effet, les vitesses de chauffe élevées favorisent la production des huiles et gaz de pyrolyse au détriment du charbon [48]. Les charbons produits à vitesse de chauffe élevée présentent de plus une résistance mécanique moins élevée que ceux produits à vitesse de chauffe plus faible [20]. Pour les expérimentations, une faible vitesse de chauffe de consigne ($v_{\text{cons}} = 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) a été retenue afin d'assurer une vitesse de chauffe et une température homogène dans la charge.

Tableau III.1 : Vitesse de chauffe de la charge évaluée entre les températures 250 et 400 °C aux points T2C et T2B pour différentes vitesses de chauffe de consigne.

$v_{\text{cons}} \text{ (}^{\circ}\text{C.min}^{-1}\text{)}$	$v_{\text{charge T2B}} \text{ (}^{\circ}\text{C.min}^{-1}\text{)}$	$v_{\text{charge T2C}} \text{ (}^{\circ}\text{C.min}^{-1}\text{)}$
15	8,2	22,0
10	11,2	28,4
5	10,9	24,2
4	9,9	25,1
3	7,3	18,8
2,5	6,5	16,8

III.2.4 Influence de la température finale de consigne

La vitesse de chauffe de consigne et le débit d'azote ont été fixés, et différentes températures finales de consignes ont été étudiées :

- T_{cons} : 350, 400, 450, 500 et 850 °C
- v_{cons} : 5 °C.min⁻¹
- Q_{N_2} = 5 Nl.min⁻¹

Les profils de montée en température jusqu'à 400 et 850 °C sont présentés respectivement Figure III.7 et Figure III.6.

La température finale de consigne n'influe pas sur la vitesse de chauffe et l'homogénéité des températures dans la charge. Cependant lorsque la température de consigne est inférieure à 500 °C, la température maximale atteinte dans la charge est supérieure à la température de consigne. Cela est dû à l'exothermicité de la pyrolyse. Un exemple est donné Figure III.6 pour $T_{\text{cons}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, où la température maximale atteinte dans la charge est de 460 °C pour le point T1C. Au-delà de 450 – 500 °C (Figure III.7), la vitesse de chauffe de la charge est proche de la consigne (5°C.min⁻¹).

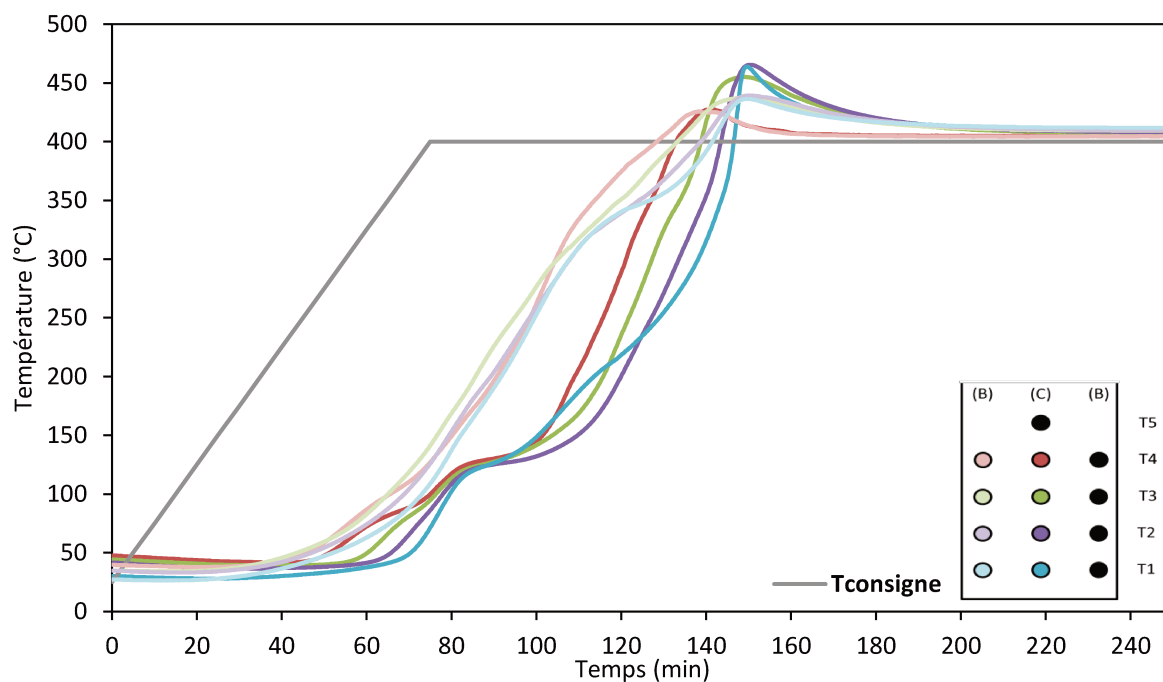


Figure III.6 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{cons}^{\circ} = 400^{\circ}\text{C}$; $v_{cons} = 5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{N_2} = 5 \text{ Nl.min}^{-1}$).

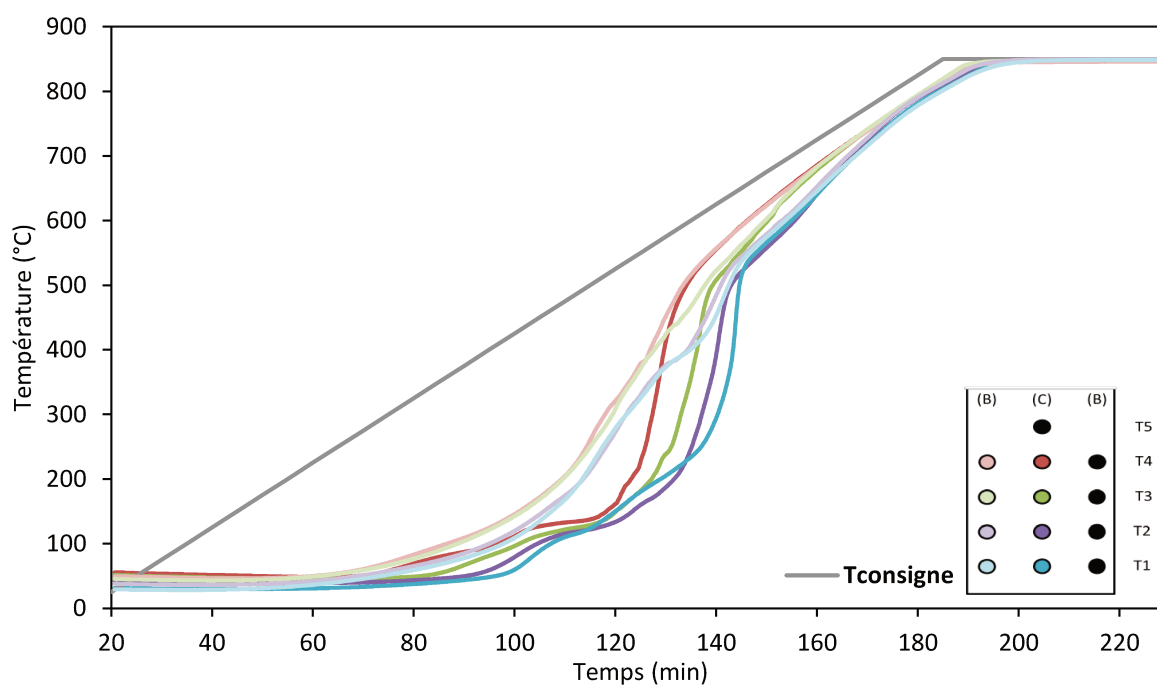


Figure III.7 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{cons}^{\circ} = 850^{\circ}\text{C}$; $v_{cons} = 5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{N_2} = 5 \text{ Nl.min}^{-1}$).

Il n'est donc pas possible d'obtenir une température finale de pyrolyse homogène inférieure dans la charge pour une température de consigne inférieure à 500 °C. Les charbons réducteurs étudiés dans la thèse seront donc produit à des températures comprises entre 500 et 850 °C.

III.2.5 Optimisation de la vitesse de refroidissement dans la charge

Le refroidissement de la charge a été évalué en injectant différents débits d'azote à température ambiante dans la charge :

- $T_{\text{cons}} = 550 \text{ °C}$
- $Q_{\text{ref}} = 30, 20, 10, 5, 1 \text{ NI.min}^{-1}$

Par ailleurs, le refroidissement est accélérer par l'injection d'air entre le réacteur et les éléments chauffants. La durée nécessaire pour diminuer la température de 550 à 300 °C a été déterminée pour chaque point de mesure dans la charge. Les résultats pour les points présentant la diminution la plus rapide et la plus lente sont présentés Tableau III.2. Les profils de température lors du refroidissement sont donnés en annexe C.

Très logiquement une augmentation du débit d'azote à température ambiante dans la charge durant la phase de refroidissement permet de réduire la durée du refroidissement et de limiter les écarts de température dans la charge.

Tableau III.2 : Durée de refroidissement de 550 à 300 °C maximale et minimale dans la charge pour différents débits d'azote en refroidissement.

Q_{ref} (NI.min^{-1})	Durée refroidissement minimale (min)	Durée refroidissement maximal (min)	Ecart maximum (min)
30	17	26	9
20	18	30	12
10	18	36	18
5	22	39	17
1	20	37	17

Un débit d'azote élevé $Q_{\text{N}_2} = 30 \text{ NI.min}^{-1}$ a été retenu afin de permettre une baisse en température rapide et la plus homogène possible dans la charge.

III.2.6 Conclusions et paramètres opératoire retenus

Sur la base des essais préliminaires, il ressort que contrairement à l'hypothèse formulée, le débit d'azote n'influence pas le comportement thermique de la charge, excepté pour la zone basse proche

de l'injection du gaz vecteur. Cela est dû au fait que la chaleur apportée par le gaz vecteur est intégralement consommée par les réactions de pyrolyse dans cette zone réacteur. Pour assurer une montée en température homogène sur la hauteur de la charge et une température finale stable, un faible débit d'azote est donc préconisée : un débit de 1 NI.min^{-1} a été retenu.

Le choix de travailler sur un pilote en lit fixe avec un volume conséquent de bois, rend impossible le contrôle précis de la vitesse de chauffe au sein du réacteur en jouant sur les vitesses de chauffe des résistances du four. A l'échelle pilote, il n'est donc pas possible de contrôler précisément la vitesse de chauffe au sein de la charge. Une faible vitesse de chauffe de consigne permet de réduire la différence de vitesse de chauffe entre le bord et le centre de la charge et de réduire la montée en température différée sur la hauteur de la charge. De plus Les faibles vitesses de chauffe favorisent le rendement en solide de la pyrolyse et la résistance mécanique des charbons produits [20,48]. Une vitesse de chauffe de consigne de $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ a donc été retenue.

A l'échelle pilote, il n'est pas possible d'imposer une température de pyrolyse inférieure à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ contrairement à ce qui peut être fait à l'échelle de la particule. Les réactions exothermiques de pyrolyse entraînent une élévation de la température de la charge. La gamme de travail en température sélectionnée pour la thèse est donc comprise entre 500 et $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La température finale de pyrolyse au sein de la charge est homogène et précise à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ près.

Un débit d'azote de 30 NI.min^{-1} a été retenu pour le refroidissement de la charge afin de permettre une baisse en température rapide de la charge et un arrêt des réactions de pyrolyse.

III.2.7 Plan des essais

Les essais préliminaires ont montré que les paramètres contrôlables étaient la température finale de pyrolyse et le temps de séjour du solide. Nous considérons que la température finale T_f est atteinte lorsque tous les thermocouples dans la charge dépassent $T_f - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le temps de séjour est mesuré à partir de ce critère. Afin d'étudier l'influence du temps de séjour du solide sur les propriétés du charbon de bois, nous avons arbitrairement décidé de définir que la montée en température de la charge est finie quand toutes les températures dans la charge ont atteint au moins une température 25°C en dessous de celle de la consigne ($T_{\text{cons}} - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) Cela permet de définir le temps t_0 de début du palier à la température finale de pyrolyse. La fin de ce palier est imposée par le début du refroidissement.

Production de charbon de bois en lit fixe

Les conditions expérimentales retenues sont les suivantes :

- Température finale de pyrolyse (T) : 500, 650 et 800 °C
- Temps de séjour à la température finale (TS) : 0 et 90 min
- Matière première (MP) : Epi (*Picea abies*) et E.glo (*Eucalyptus globulus*)

L'étude de l'influence de tous ces paramètres a conduit à 12 essais, chacun étant répété, le nombre total d'essai s'élevait donc à 24. Le bois utilisé est sec (à 10 % d'humidité environ) et stocké en zone sèche. Les échantillons de bois ont été séchés à 105 °C pendant au moins 12 heures avant chaque essai.

Les essais de carbonisation ont été réalisés sur des pièces cubiques de bois. Les vitesses de montée en température sont plus faibles que celles dans le cas des plaquettes forestières. Elles ont été mesurées à 5 et 10 °C.min⁻¹ respectivement au bord et au centre de la charge. Ces vitesses de chauffe sont proches de celles rencontrées dans les réacteurs industriels [65,124]

Une codification a été adoptée pour citer les charbons de bois produits pour chaque essai de carbonisation. Le code est composé d'un sigle correspondant au bois à partir duquel le charbon a été préparé, suivi de la température de pyrolyse, et enfin du temps de séjour à la température finale. Les sigles utilisés sont : « Epi » pour le *Picea abies* et « E.glo » pour l'*Eucalyptus globulus*. Ainsi, le code Epi_500_90 correspond à un charbon de *Picea abies* préparé à la température finale de pyrolyse 500 °C avec un temps de séjour du charbon de 90 minutes.

III.3 Production de charbon de bois en lit fixe pour une utilisation comme réducteur

Dans ce paragraphe est présentée l'étude de l'influence de la température finale de pyrolyse (500, 650 et 800 °C) et du temps de séjour du solide (0 et 90 min), sur les rendements de pyrolyse et les caractéristiques chimiques des charbons produits. L'étude a été conduite selon le plan d'essai présenté à la section III.2.7 à partir d'essences de bois couramment utilisées dans l'industrie, l'*Eucalyptus globulus* (E.glo) et le *Picea abies* (Epi).

III.3.1 Caractérisations des essences de bois

Les analyses immédiate, élémentaire et moléculaire des deux bois utilisés dans cette étude sont présentés Tableau III.3.

Les taux de carbone fixe pour Epi (*Picea abies*) et E.glo (*Eucalyptus globulus*) sont respectivement de 13.6 % et 15.4 %. Les teneurs en cendres sont de 0,2 % pour Epi et 0,1 % pour E.glo. De faibles teneurs

en cendres sont recherchées dans le cadre de l'utilisation du charbon de bois pour la production du silicium. Cependant la composition des cendres entre également en jeu. Celle-ci est discutée plus en avant dans cette section.

Aucune différence significative n'est observée quant à la composition élémentaire des deux bois étudiés. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature : le bois est composé en moyenne de 50 % de carbone, de 6 % d'hydrogène et de 44 % d'oxygène [41].

Le contenu en extractibles des deux bois est similaire et se situe entre 3 et 5 %. En ce qui concerne leur composition moléculaire, Epi présente une teneur en lignine de 32,7 %, contre 24,8 % pour l'E.glo. Les valeurs obtenues sont en adéquation avec celle rencontrées dans la littérature, où des teneurs entre 20 et 27% sont données pour l'Eucalyptus globulus [125-127], et de l'ordre de 23 à 30 % pour le Picea abies [128,129].

Tableau III.3 : Analyses immédiates, élémentaires et composition moléculaire des matières premières.

Analyses		Epi	E.glo
Analyse immédiate (%)	Humidité ^a	9,3	7,9
	C _{fixe} ^{b, c}	13,6	15,4
	MV ^b	86,2	84,5
	Cendres ^b	0,2	0,1
Analyse élémentaire ^b (%)	C	46,5	45,6
	H	6,5	6,3
	N	0,1	0,1
	O ^c	46,7	47,9
Composition moléculaire ^b (%)	Extractibles	3,3 ± 0,2	4,2 ± 1,0
	Holocellulose ^{c, d}	67,1	75,1
	Lignine ^d	32,7 ± 2,6	24,8 ± 1,8

^a sur brut ; ^b base sèche ; ^c par différence ; ^d sur bois extrait

Les compositions des cendres des deux bois étudiées sont présentées Tableau III.4. Les éléments inorganiques majoritaires sont le calcium, le potassium et dans une moindre mesure le magnésium et le sodium. Les alcalins et les alcalino-terreux influencent les réactions de pyrolyse. Ils sont susceptibles d'inhiber les réactions de dépolymérisation de la cellulose et de catalyser les réactions de réarrangement, contribuant ainsi à l'augmentation de la production de charbon [130-132]. Les éléments tels que Fe, Al, Ti, Mn, Ca, Mg, B et P sont considérés comme des impuretés pour le silicium [22,133], et doivent donc être évités dans les matières premières. Les teneurs en Al, B, Fe, Mg, P et Ti sont très faibles pour les deux bois. E.glo présente une teneur en Ca et Mn moins importante que Epi.

Tableau III.4 : Composition en éléments minéraux des cendres des matières premières.

Eléments (ppm)	Epi	E.glo
Al	7	< 5
B	< 2	4
Ca	800	190
Fe	13	14
K	302	193
Mg	71	108
Mn	60	6
Na	< 5	50
P	< 5	< 5
Ti	< 5	< 5

Les résultats des densités et de la porosité des deux bois sont donnés Tableau III.5. L'*Eucalyptus globulus* est un bois lourd, avec une densité de 891 kg.m^{-3} , deux fois supérieure à celle du *Picea abies*, un bois très léger avec une densité de 405 Kg.m^{-3} [116]. Les valeurs des densités vraies se situent aux alentours de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les deux bois, en accord avec la littérature, qui évoque des valeurs comprises entre 1,4 et $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [134]. La porosité des bois décroît avec l'augmentation de leur densité apparente. Celle-ci est de 71,8 % pour Epi et de 38,6 % pour E.glo.

Tableau III.5 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} , et porosité ϵ des matières premières.

Analyses	Epi	E.glo
$\rho_{app}^a \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	405 ± 22	891 ± 87
$\rho_{vraie}^a \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	1,44	1,45
$\epsilon \text{ (%)}$	71,8	38,6

^a base sèche

III.3.2 Influence des conditions de pyrolyse et de la matière première sur les rendements massiques et la composition des charbons

Le Tableau III.6 présente le rendement en charbon ainsi que les résultats des analyses immédiates et élémentaires des charbons de bois produits pour les douze conditions de pyrolyse. Les valeurs données sont la moyenne de deux essais de carbonisation. Les analyses chimiques ont été dupliquées pour chaque essai.

Les rendements en charbon obtenus varient de 33,8 % à 27,5 % pour E.glo et de 31,7 % à 25,4 % pour Epi. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par d'autres auteurs dans le cas d'expériences de

pyrolyse lente [20]. Le rendement en charbon diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide.

Pour des conditions de pyrolyse identiques, E.glo a un rendement plus élevé d'environ 6 à 8% que Epi, alors que ce dernier possède un taux de lignine plus élevé. Dans notre étude, le taux de lignine du bois ne semble donc pas être un bon indicateur du rendement en charbon comme cela est souvent considéré [20,48]. Le rendement plus élevé du charbon d'E.glo est certainement lié à sa densité élevée qui limite la diffusion des matières volatiles et favorise donc les réactions de formation de carbone secondaire [67,76]. Dans notre étude, l'utilisation de particules de grande taille (> 30 mm) renforce cet effet, en offrant un temps de séjour des matières volatiles plus long à l'intérieur de la particule.

Tableau III.6 : Rendement, analyses immédiates et élémentaires des charbons produits.

Conditions de pyrolyse			Y _{char} (%)	Analyses immédiates (%) ^a			Analyses élémentaires (%) ^a			
MP	T (°C)	TS (min)		C _{fixe} ^b	MV	Cendres	C	H	N	O ^b
Epi	500	0	31,7	80,9	18,3	0,8	83,4	3,7	0,2	12,0
	500	90	29,3	86,8	12,5	0,7	87,0	3,2	0,2	8,9
	650	0	27,3	93,8	5,3	0,9	92,0	2,5	0,2	4,4
	650	90	26,3	96,3	2,8	0,9	94,0	2,0	0,3	2,8
	800	0	26,1	96,6	2,4	0,9	93,1	1,3	0,5	4,2
	800	90	25,4	97,4	1,5	1,1	95,2	1,0	0,5	2,2
E.glo	500	0	33,8	80,5	19,2	0,3	83,6	3,3	0,1	12,6
	500	90	32,0	85,9	13,8	0,3	87,0	2,9	0,2	9,6
	650	0	29,4	94,6	5,1	0,4	92,8	2,3	0,3	4,2
	650	90	27,9	97,0	2,5	0,6	94,3	1,9	0,3	3,0
	800	0	28,1	97,8	1,6	0,6	95,9	1,3	0,4	1,8
	800	90	27,5	98,1	1,4	0,5	96,4	1,0	0,5	1,6

^a base sèche ; ^b par différence

Le taux de carbone fixe pour les deux bois varie de 80,5% à 98,1% ; il augmente avec la température de pyrolyse. Dans notre étude, la composition des charbons est indépendante de l'essence de bois, quelle que soit la température de pyrolyse ou le temps de séjour du solide. Une augmentation du temps de séjour dans le réacteur de 0 à 90 min favorise l'augmentation du carbone fixe, cette augmentation est moins prononcée à haute température. Une augmentation de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide entraîne une augmentation de la concentration en cendres du charbon, en raison d'une conversion plus importante du carbone.

La Figure III.8 présente les rendements en carbone fixe pour les deux charbons produits avec différentes conditions de pyrolyse. Dans les conditions de fonctionnement de cette étude, le

rendement en carbone fixe est indépendant de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide pour les deux bois étudiés. Il est d'environ 25% pour Epi et de 27% pour E.glo.

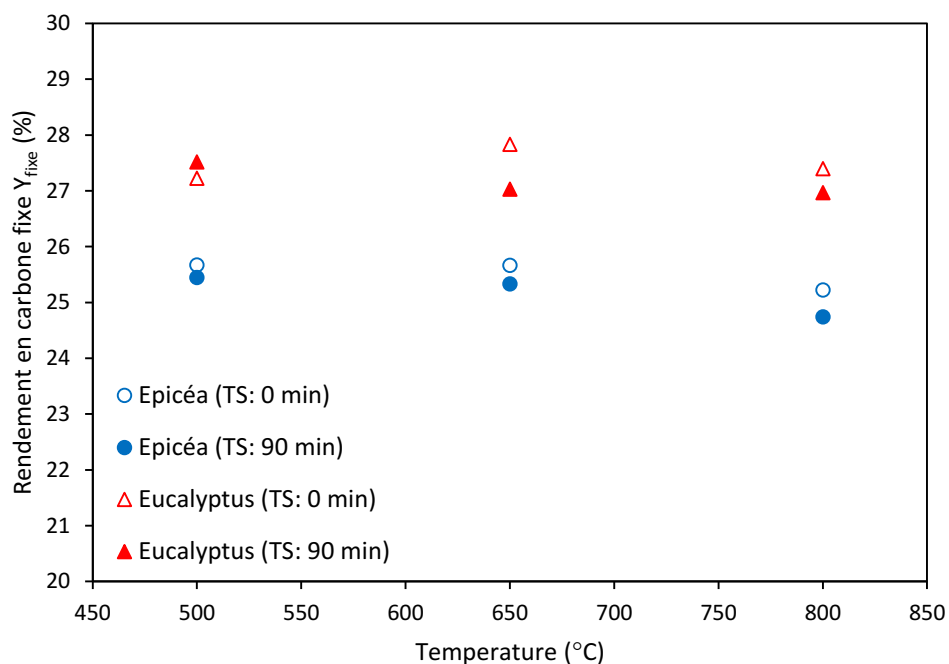


Figure III.8 : Rendement en carbone fixe d'Epi et d'E.glo en fonction des conditions de pyrolyse.

III.4 Conclusion

Un réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe a été conçu et mis en place. Les essais préliminaires de caractérisation ont montré que la vitesse de chauffe à l'intérieur du lit était fortement influencée par les réactions exothermiques de pyrolyse pendant la montée en température, entre 250 et 450 °C. La température minimale de consigne afin d'assurer une température homogène de pyrolyse est de 500 °C. Les débits d'azote en chauffe et en refroidissement ont été choisis afin d'assurer une bonne homogénéité de la température dans le lit.

Les charbons de bois ont ensuite été produits à partir de deux essences de bois : *Eucalyptus globulus* (E.glo) et *Picea abies* (Epi) avec trois températures de consigne (500, 650 et 800 °C) et deux temps de séjour du solide (0 et 90 min). Le rendement en charbon d'E.glo est plus élevé que celui d'Epi, malgré une teneur en lignine plus élevée chez ce dernier. Cette différence peut être attribuée à la densité élevée d'E.glo qui doit favoriser les réactions secondaires de formation du charbon. La composition chimique des charbons est indépendante de la nature du bois.

Le charbon de bois utilisé comme réducteur dans la production du silicium métallurgique doit avoir une teneur en carbone fixe minimale de 85-90% pour garantir un charbon de qualité [17,19]. Le rendement en carbone fixe n'est pas influencé par les paramètres de pyrolyse et ne dépend que de la nature du bois.

Chapitre IV

Influence des conditions de pyrolyse sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

Chapitre IV Influence des conditions de pyrolyse sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

L'objectif de ce chapitre est d'étudier comment la température finale de pyrolyse et le temps de séjour du solide influencent les propriétés du charbon comme agent réducteur (PAR), produit à partir de deux essences de bois, le *Picea abies* (Epi) et l'*Eucalyptus globulus* (E.glo).

Les charbons de bois ont été caractérisés sur le plan de leur morphologie, leur texture poreuse et de l'arrangement structurel de leur structure carbonée. Des relations entre ces caractéristiques et la résistance mécanique et la réactivité au CO₂ des charbons, qui ont aussi été évaluées, ont été identifiées et analysées. Les conditions de pyrolyse les plus appropriées pour produire le charbon aux PAR optimales ont ensuite été proposées.

Lors de leur introduction dans le four de réduction, les réducteurs subissent une montée en température rapide. Cette surchauffe à très haute température est susceptible de modifier la texture poreuse et la structure du charbon de bois, ce qui pourrait impacter sa réactivité. Une procédure de calcination a été utilisée pour étudier l'évolution de la texture poreuse et de la structure du charbon de bois ainsi que sa réactivité au CO₂ après un second traitement thermique à vitesse de chauffe élevée.

IV.1 Influence des conditions de pyrolyse sur la morphologie, les densités, la texture poreuse et la structure du charbon

Une fois les deux essences pyrolysées, les cubes de charbons obtenus ont été caractérisés. La morphologie des charbons de bois désigne la géométrie des cubes de charbon de bois et leur aspect extérieur général. La texture poreuse réfère à la géométrie de la porosité dans le matériau. La structure du charbon réfère à l'arrangement du carbone qui le constitue. L'évolution de ces caractéristiques avec les conditions de pyrolyse a été évaluée pour l'ensemble des charbons de bois produits.

IV.1.1 Morphologie des charbons

Lors de la pyrolyse, les charbons subissent un retrait important par rapport à la pièce de bois d'origine. Lors de se rétrécissement, les charbons peuvent subir d'importantes déformations qui peuvent altérer leurs propriétés mécaniques. Afin de caractériser l'évolution macroscopique des charbons de bois

produits, le taux de retrait dans la direction longitudinale a été calculé et l'aspect général après pyrolyse des charbons décrit.

A partir des dimensions des pièces de bois d'origine et de la mesure des dimensions des charbons après pyrolyse, le taux de retrait dans la direction longitudinale du bois δ_L a été déterminé. Les résultats sont présentés Tableau IV.1. Comme les charbons produits étaient fortement déformés dans les autres directions (c.à.d. radial et tangentiel), il n'a pas été possible de mesurer précisément les pourcentages de retrait dans les autres dimensions.

Tableau IV.1 : Pourcentage de retrait dans la direction longitudinale pour les charbons d'Epi et d'E.glo produits à différentes conditions de pyrolyse.

Conditions de pyrolyse		δ_L (%)	
T (°C)	TS (min)	Epi	E.glo
500	0	15,0	10,4
500	90	15,5	13,0
650	0	18,1	16,7
650	90	20,7	19,2
800	0	20,7	20,5
800	90	24,1	20,7

Le taux de retrait dans la direction longitudinale lors de la pyrolyse dépend en premier de la nature de la matière première, en effet le retrait des charbons d'Epi est plus important que celui d'E.glo pour un même traitement thermique. Le taux de retrait augmente avec l'accroissement de la température de pyrolyse. Lorsque la température de pyrolyse augmente de 500 à 800 °C, le taux de retrait augmente de 15 à 24,1 % pour Epi et de 10,4 à 20,7 % pour E.glo. Des pourcentages de retrait du même ordre de grandeur ont été observés par d'autres auteurs [77,78]. Selon les travaux de Byrne et Nagle [78] le taux de retrait lors de la pyrolyse est généralement 15 à 20 % plus important dans les directions transversales que dans la direction longitudinale.

Les photographies Figure IV.1 et Figure IV.2 présentent des échantillons représentatifs des charbons produits dans le réacteur pilote. Pour l'Epi, environ 80 % des charbons d'un batch conservent une forme cubique assez régulière sans défauts majeurs (Figure IV.1.A). Certains échantillons présentent un gonflement lors de la pyrolyse (Figure IV.1.B), s'accompagnant parfois de l'apparition de fissures. Ces fissures sont généralement non traversantes et le charbon conserve une bonne cohésion globale. Pour l'E.glo, la majorité des charbons (environ 70 %) présente de larges fractures (Figure IV.2.A et Figure IV.2.B). Ces fractures fragilisent l'intégrité du charbon. Les charbons les moins déformés par la

pyrolyse présentent généralement un réseau de fissures fines et profondes et conservent une bonne cohésion (Figure IV.2.C).

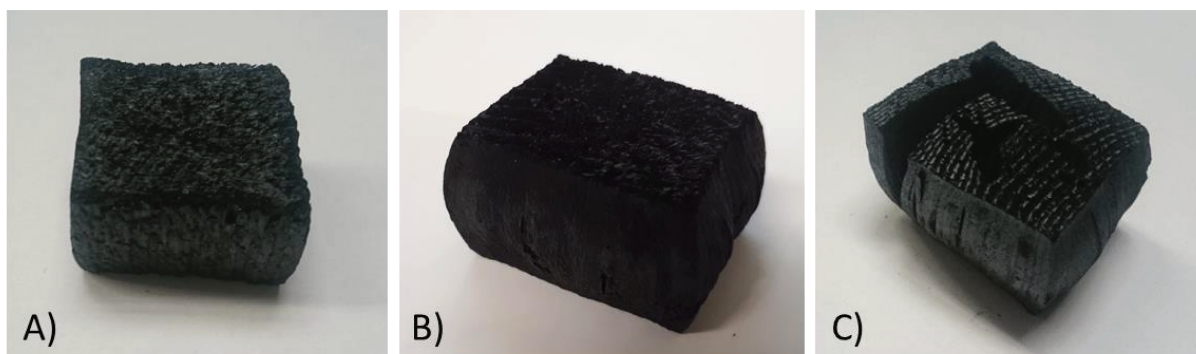


Figure IV.1 : Echantillons caractéristiques de charbons d'Epi.

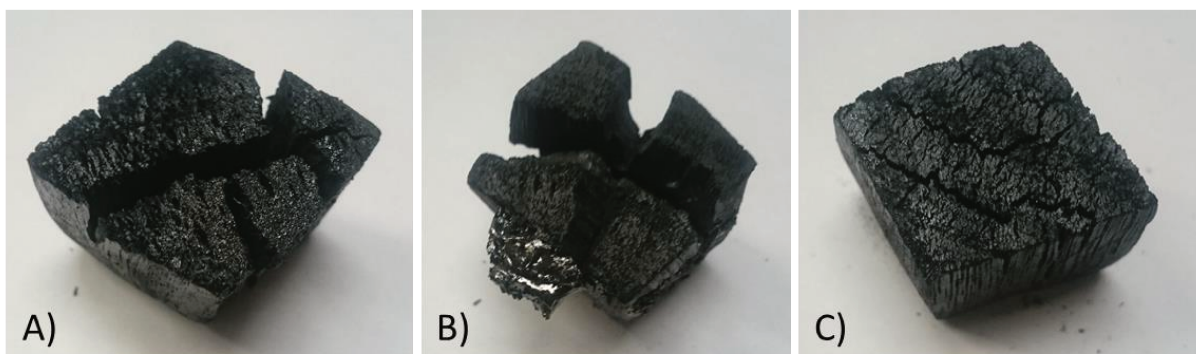


Figure IV.2 : Echantillons caractéristiques de charbons d'E.glo.

Cette différence de comportement entre les charbons issus des deux essences peut s'expliquer par la différence de densité, et donc de porosité. Le dégagement des matières volatiles se fait à travers la porosité naturelle du bois pour Epi. Pour E.glo ce transfert des matières volatiles est rendu difficile par sa faible porosité. La libération de composés volatils augmente la pression du gaz à l'intérieur de la particule, ce qui entraîne une rupture de la structure de la particule. Ce phénomène est accentué par l'utilisation de particules de grandes tailles. L'*Eucalyptus globulus* est également connu pour développer une forte proportion de bois de réaction, qui se distingue du bois environnant par des caractéristiques anatomiques, physiques et chimiques différentes. Appelé bois de compression chez les essences feuillues, il s'agit d'un bois plus dense qui présente un retrait longitudinal plus important. Cela peut occasionner d'importantes déformations et l'apparition de fissures lors du séchage et de la pyrolyse [135,136]. Il se produit en réaction à certaines contraintes physiques (mécaniques) perçues par l'arbre.

L'évolution des caractéristiques morphologiques des charbons de bois dépend principalement de l'essence de bois. Le retrait des charbons d'Epi est plus important que celui d'E.glo pour un traitement thermique donné. Cependant les charbons d'Epi conservent globalement leur intégrité après la pyrolyse alors que les charbons d'E.glo présentent d'importantes fractures, des zones de faiblesse mécanique dans le charbon.

IV.1.2 Densités et texture poreuse des charbons

La porosité du réducteur est une caractéristique de première importance qui influe directement sur sa réactivité. Tous les pores ne jouent pas le même rôle pour la réactivité. Pour favoriser les réactions avec le réducteur, le gaz oxydant doit pouvoir diffuser dans de gros pores (transport macroscopique du SiO) et s'adsorber sur une grande surface (généralement constituée de petits pores). La porosité d'un réducteur, plus exactement la répartition du volume de pores, peut donc être un indicateur de réactivité. Selon certains auteurs, la densité apparente, et donc sa porosité, est en lien avec son comportement mécanique. Une densité apparente élevée du réducteur augmente également la productivité des fours.

La porosité se définit par le rapport du volume poreux total au volume total occupé par le solide. Elle est calculée à partir de la densité vraie et de la densité apparente. La texture poreuse est quant à elle déterminée par des techniques d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure permet de déterminer la surface, le volume poreux et la distribution en taille des pores de la macro- et mésoporosité. L'adsorption d'azote permet d'estimer la surface spécifique S_{BET} , le volume poreux et la distribution en taille des pores de la méso- et microporosité.

IV.1.2.a Evolution de la densité apparente, la densité vraie et la porosité des charbons avec les conditions de pyrolyse

Les densités apparentes ρ_{app} , densités vraies ρ_{vraie} et les porosités ϵ des charbons produits dans les différentes conditions de pyrolyse sont présentées Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} et porosité ϵ des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.

Conditions de pyrolyse			ρ_{app} (g.cm ⁻³)			ρ_{vraie} (g.cm ⁻³)	ε (%)	
MP	T (°C)	TS (min)	Min	Max	Moyenne	Ecart-type		
Epi	500	0	0,141	0,265	0,204	0,042	1,39	85,4
	500	90	0,147	0,269	0,196	0,037	1,42	86,2
	650	0	0,141	0,273	0,204	0,051	1,49	86,3
	650	90	0,145	0,301	0,213	0,038	1,58	86,5
	800	0	0,172	0,331	0,258	0,044	1,77	85,4
	800	90	0,132	0,309	0,221	0,025	1,85	88,0
E.glo	500	0	0,269	0,573	0,400	0,091	1,45	72,5
	500	90	0,170	0,557	0,362	0,096	1,46	75,2
	650	0	0,240	0,504	0,374	0,088	1,52	75,4
	650	90	0,324	0,582	0,448	0,069	1,62	72,4
	800	0	0,283	0,594	0,447	0,102	1,78	74,9
	800	90	0,226	0,583	0,432	0,104	1,85	76,6

Les valeurs mesurées de densité apparente présentent une grande dispersion, liée à l'hétérogénéité du bois et accentuée par le fait que les pièces de bois ont été collectées sur des arbres différents. Les valeurs dans le Tableau IV.2 sont données avec leur écart-type et les valeurs maximales et minimales. L'analyse des résultats obtenus permet de mettre en avant que la densité apparente du charbon de bois dépend manifestement de celle du bois d'origine, en accord avec les travaux de Byrne et Nagle [78]. Les charbons d'E.glo présentent une densité apparente supérieure (environ 0,4 g.cm⁻³) à celle des charbons d'Epi (environ 0,2 g.cm⁻³). Les densités des charbons obtenus sont inférieures de 50 à 60% à celle du bois de départ pour l'E.glo et d'environ 35 à 50% pour Epi. Cette réduction de densité est le résultat d'une ouverture globale de la structure de charbon de bois due à la libération de matières volatiles [20,48]. Les résultats mettent en avant une légère augmentation de la densité apparente du charbon de bois lorsque la température de pyrolyse augmente de 500 à 800 °C pour les deux espèces, bien que l'écart type reste élevé. Pour le charbon d'E.glo les densités apparentes passent de 0,362 à 0,448 g.cm⁻³ et celles du charbon d'Epi de 0,196 à 0,258 g.cm⁻³. Ces résultats sont en accord avec l'augmentation du retrait avec l'accroissement de la température de pyrolyse discutée à la section IV.1.1. Une augmentation de la température de pyrolyse provoque une perte de masse et une augmentation de la porosité du charbon par le dégagement de substances volatiles, mais également une réduction du volume de charbon, lié à la condensation des cristallites de carbone [80,82,137]. La concurrence entre ces phénomènes entraîne une augmentation de la densité apparente du charbon de bois lorsque la température de pyrolyse augmente de 500 à 800 °C. Selon Kumar, et al. [82], le dépôt

de carbone pyrolytique dans les pores du charbon de bois, résultant du craquage des hydrocarbures, enrichie le charbon en composés aromatiques, ce qui participerait également à l'augmentation de sa densité apparente.

La densité vraie se réfère à la structure solide du carbone, c'est-à-dire aux parois des pores des particules de charbon de bois. La densité vraie des charbons augmente avec la température de pyrolyse et est indépendante de l'essence considérée. Celle-ci est d'environ $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ à 500°C et de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ à 800°C pour les deux charbons, avec des écarts maximaux observés entre deux manipulations de $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Une augmentation du temps de séjour du solide favorise l'augmentation de la densité vraie. Selon Brown, et al. [85], la densité vraie peut même servir d'indicateur de la température maximale atteinte pendant la pyrolyse pour tout charbon de bois, indépendamment de son historique thermique. Cette assertion est cependant à relativiser, puisque les résultats que nous avons obtenus démontrent que le temps de séjour du solide a une influence non négligeable. L'augmentation de la densité vraie avec l'accroissement de la température de 500 à 800°C est provoquée par la conversion du carbone de la phase amorphe de faible densité en carbone turbostratique de densité plus élevée [83,84,119]. Le carbone approche alors la structure du graphite (densité vraie de $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$).

La porosité est le rapport entre le vide et la matière dans le charbon de bois. Elle dépend des densités apparentes et vraies, comme exprimé dans le chapitre 2. Le charbon d'Epi est plus poreux (85,4-88,0%) que le charbon d'E.glo (72,5-76,6%), en raison de sa densité apparente inférieure. La porosité globale du charbon de bois croît avec une hausse de la température de pyrolyse de 500 à 800°C par la combinaison de deux facteurs : l'augmentation de la densité vraie et une faible variation de la densité apparente. L'augmentation de la porosité avec la température est due au dégagement progressive des matières volatiles des pores et à la condensation physique et chimique de la structure carbonée [119]. Cette augmentation est faible, car la majorité des matières volatiles sont dégagées à des températures inférieures à 500°C [20]. La différence de porosité observée entre les charbons d'Epi et d'E.glo est liée à la différence de forme et de distribution de la taille des composants cellulaires des essences parentes. Une grande partie de la structure d'origine de la plante est en effet maintenue dans le charbon après pyrolyse [56,138].

IV.1.2.b Evolution de la microporosité des charbons avec les conditions de pyrolyse

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été tracées pour l'ensemble des charbons et sont présentées en annexe D. Excepté pour Epi_500_0 et E.glo_500_0, l'ensemble des isothermes sont caractéristiques d'échantillons microporeux (isothermes sont de type I selon la classification IUPAC) [57]. A partir des isothermes d'adsorptions obtenues, les surfaces spécifiques, les volumes poreux et la distribution en

taille de pores ont été déterminés. Les résultats d'adsorption N_2 sont données Tableau IV.3 et les courbes de distribution en taille des pores sont présentées Figure IV.5.

Les courbes de distribution de la taille des pores montrent que les différences de porosité entre les charbons issus des deux essences sont relativement faibles pour les mêmes conditions de pyrolyse. Les différences de porosité se situent probablement plus au niveau de la macroporosité que de la microporosité. Les échantillons préparés à 500°C ont développé une porosité et une surface spécifique faible. L'échantillon E.glo_500_0 compte quelques micropores alors que l'Epi_500_0 n'a développé que des mésopores (Figure IV.3). L'Epi_500_0 possède un volume poreux de $0,012 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, 4 fois supérieur à celui d'E.glo_500_0. L'analyse par DFT montre que la distribution en mésopores est la même pour les deux échantillons, dans la mesure où les isothermes sont semblables pour des pressions relatives supérieures à 0,05. La seule différence entre ces échantillons réside dans la mesure d'une faible quantité de micropores ayant un diamètre de 1,3 nm pour E.glo_500_0. En conséquence, E.glo_500_0 a une surface spécifique de 43 m^2 , 4 fois plus importante que celle d'Epi_500_0 qui est de 9 m^2 .

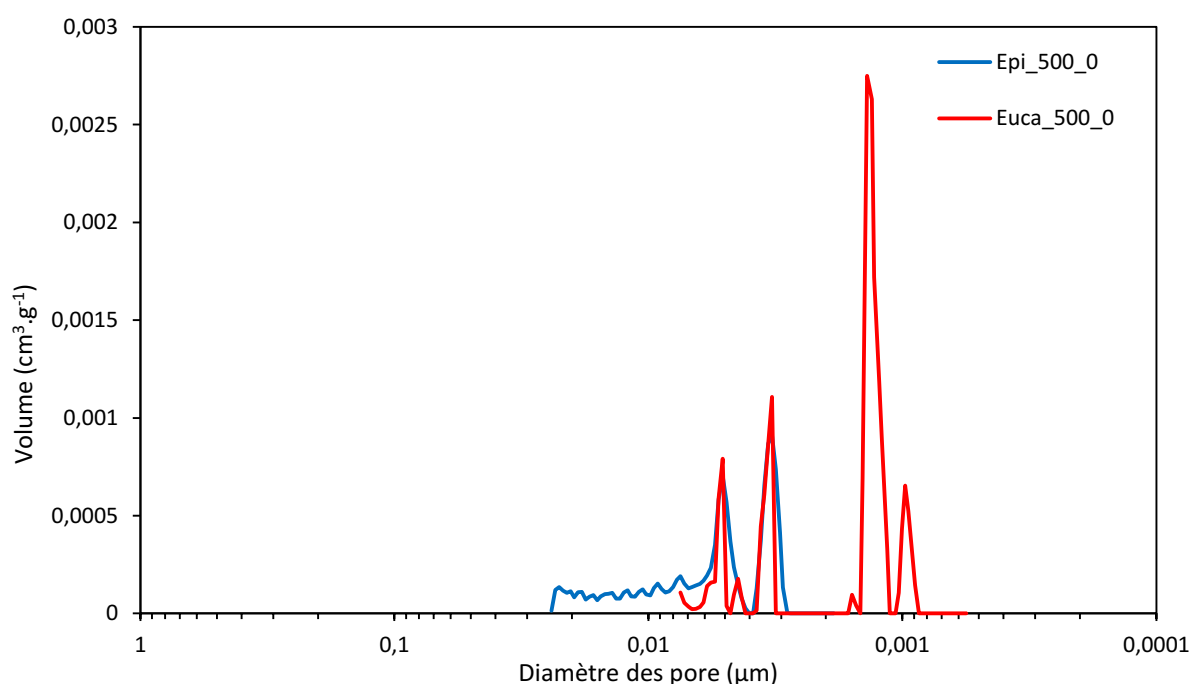


Figure IV.3 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'Epi et d'E.glo produits à 500 °C sans temps de séjour.

Pour les deux essences, une augmentation de la température de pyrolyse de 500 à 800 °C entraîne une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux (Tableau IV.3). Un maximum de ces valeurs est atteint à la température de 650 °C. Le volume microporeux augmente avec la température et une

grande partie de la mésoporosité disparaît lorsque la température dépasse ces 650°C. L'augmentation de la température conduit également à un élargissement de la taille des micropores au-delà de 650 °C pour les charbons d'E.glo. Les pores restent cependant dans le domaine des ultra-micropores de taille inférieure à 0,7 nm.

L'influence du temps de séjour dépend de la température considérée (Figure IV.6 et Figure IV.7). A 500 °C, une augmentation du temps de séjour produit une forte augmentation du volume poreux et microporeux des charbons des deux essences. A 650 °C, l'échantillon devient essentiellement microporeux sans modification importante de la taille des micropores. A 800°C, l'augmentation du temps de séjour entraîne une diminution du volume microporeux. Les échantillons ne contiennent pas de mésopores. Pour Epi_800_90, la surface spécifique est alors de 446 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,183 cm³.g⁻¹, et pour E.glo_800_90 la surface spécifique est de 432 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,182 cm³.g⁻¹. Les deux échantillons sont très similaires, Epi_800_90 présente toutefois un nombre de pores de très petites tailles (quelques angströms) supérieur à celui d'E.glo_800_90.

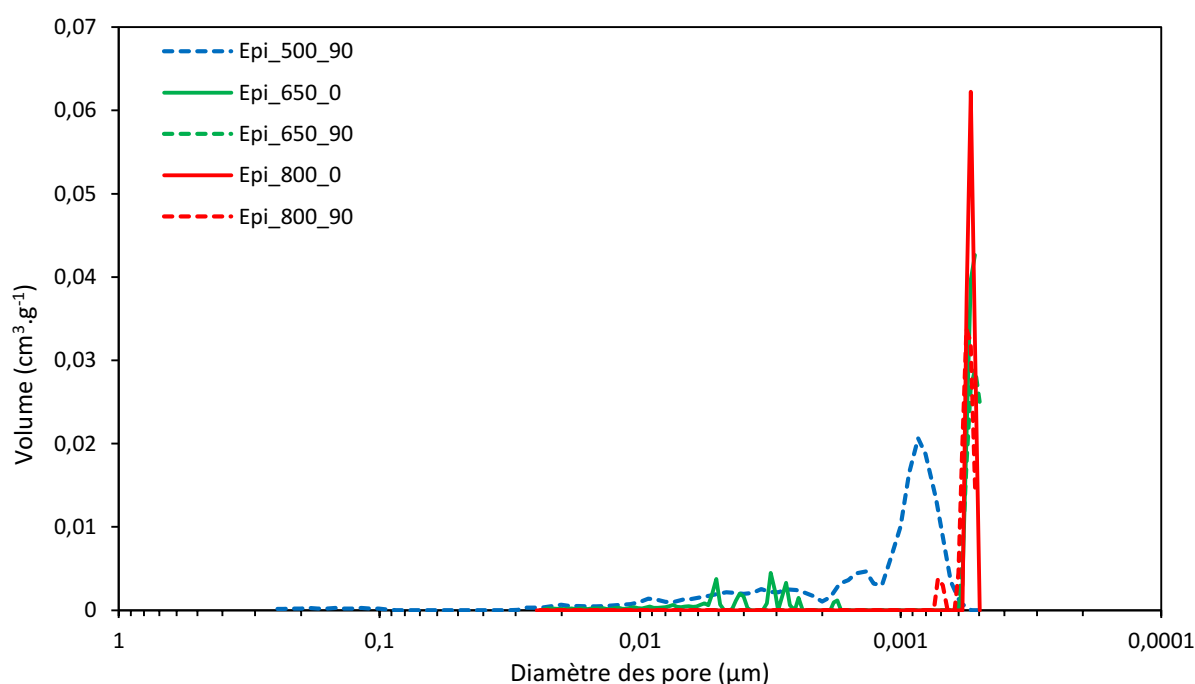


Figure IV.4 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N₂ pour les charbons d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.

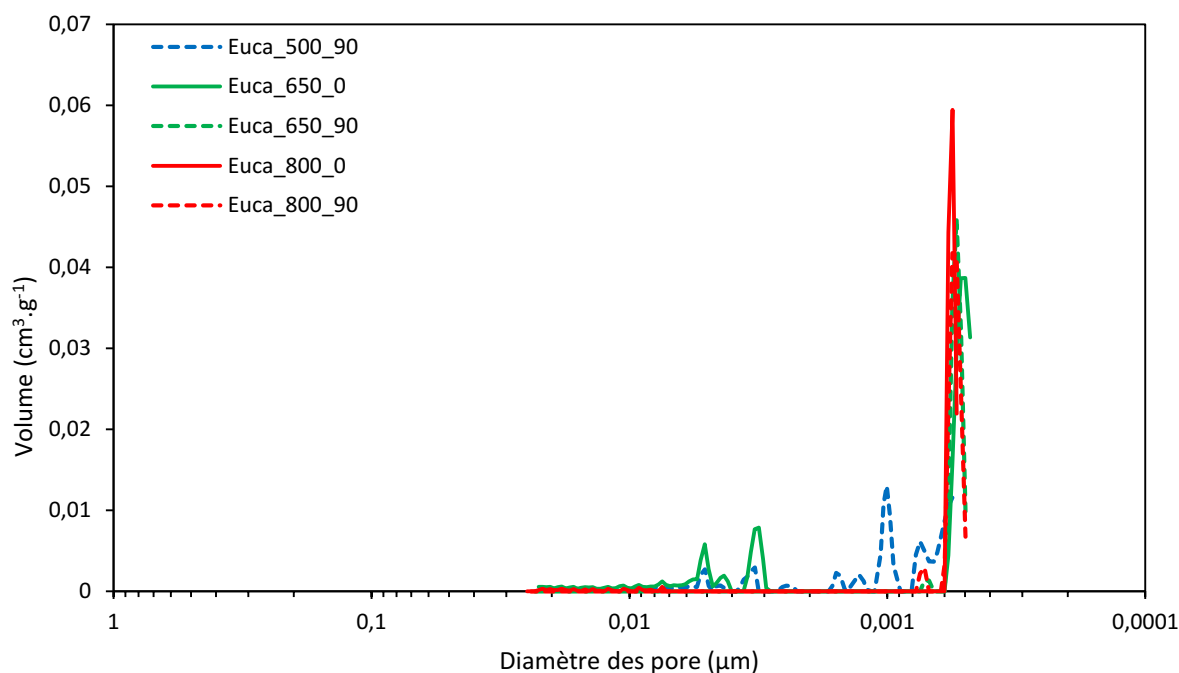


Figure IV.5 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.

Pour les deux essences de bois, la surface spécifique, le volume poreux et le volume microporeux déterminés par adsorption N_2 ne semblent pas être influencés par la nature du bois pour des températures supérieures à 500 °C. Une augmentation du volume poreux total se produit lorsque la température de pyrolyse augmente de 500 à 650 °C, suivie d'une légère diminution lorsque la température de traitement atteint des températures plus élevées et des temps de séjour plus longs. Entre 650_0 et 650_90, la mésoporosité diminue alors qu'entre 650_90 et 800_90, le volume mésoporeux est devenu très faible et l'augmentation de la température conduit à un élargissement de la taille des micropores, notamment pour E.glo. Ceux-ci restent cependant dans le domaine des ultra-micropores (taille inférieure à 0,7 nm). Les valeurs obtenues pour la surface spécifique S_{BET} , le volume poreux total et le volume microporeux pour les charbons issus des deux essences sont en accord avec ceux de la littérature [20,53,138].

L'augmentation de la surface spécifique et du volume microporeux avec celle de la température est due à l'augmentation de la microporosité liée au dégagement des matières volatiles (la macroporosité ne participant que très peu à la surface spécifique). La création de la porosité dans le charbon de bois est attribuée au dégagement de la phase lourde des matières volatiles (les goudrons), qui, bien que formés à des températures plus faibles restent dans le charbon et bloquent la porosité naissante [88,139]. Avant 500 °C, le dégagement important des matières volatiles ouvre principalement la méso-

et la macroporosité. Des températures de pyrolyse plus élevées permettent le dégagement des matières résiduelles et ouvrent la microporosité [88,139]. Une réduction de la quantité des micropores avec l'augmentation de la température à des temps de séjours longs a été observée par d'autres auteurs [68,71,88,89]. Elle est expliquée par les effets de frittage, de coalescence des pores, de fusion des cendres et de rétrécissement et réaligement de la structure carbonée du charbon à ces températures.

Tableau IV.3 : Résultats d'adsorption N₂ des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.

Conditions de pyrolyse				Adsorption N ₂	
MP	T (°C)	TS (min)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{N2} (cm ³ .g ⁻¹)	V _μ (cm ³ .g ⁻¹)
Epi	500	0	9	0,012	0,000
		90	398	0,200	0,109
	650	0	466	0,230	0,134
		90	427	0,168	0,146
	800	0	450	0,192	0,150
		90	446	0,183	0,152
E.glo	500	0	43	0,003	0,010
		90	388	0,196	0,109
	650	0	486	0,268	0,131
		90	458	0,189	0,154
	800	0	451	0,197	0,148
		90	432	0,182	0,142

IV.1.2.c Evolution de la macroporosité des charbons avec les conditions de pyrolyse

Les courbes de distribution discrète en taille de la macroporosité pour les charbons d'Epi et d'E.glo produits sous différentes conditions de pyrolyse sont présentées Figure IV.6 et Figure IV.7. Les courbes de distribution cumulée sont présentées en annexe E. Les courbes de distribution discrète de porosité des échantillons peuvent présenter des pics qui sont un artéfact de la mesure. Ces pics sont attribués à l'enfoncement des parois de certains pores sous l'effet de la pression, ce qui augmente artificiellement le volume mesuré localement [119]. Les courbes présentées sont la moyenne de 3 essais ; cet effet ponctuel est donc atténué, cependant il introduit une certaine incertitude sur les valeurs données Tableau IV.4.

La distribution volumique des pores est fortement différente entre les deux essences de bois. Epi possède un volume poreux 3 fois plus élevé qu'E.glo quelles que soient les conditions de pyrolyse. Cela est dû à la structure plus compacte des bois feuillus par rapport à celle des bois résineux. Abe, et al.

[92] ont étudié la distribution poreuse de différents charbons de bois provenant d'essences feuillues et résineuses et ont constaté que les charbons de bois résineux possèdent un volume poreux plus important que les charbons de bois feuillus. La macroporosité des charbons de bois est intrinsèquement liée à leur structure botanique d'origine. En raison de la taille et de la disposition régulière des cellules végétales dans la plupart des biomasses lignocellulosique, les macropores ne présentent pas une distribution de taille continue. Au lieu de cela, ils se composent de groupes discrets de pores avec des tailles très similaires et un arrangement spatial plutôt régulier. Ainsi, à partir d'observations MEB sur des charbons de bois d'Acacia, [54] ont établi les distinctions suivantes : la porosité supérieure à 50 μm est attribuée aux vaisseaux et trachéides initialement présents dans le bois, la porosité entre 50 et 2 μm provient de la structure fibreuses du bois (a structure fibreuse du bois (la structure des parois cellulaires est conservée) et la porosité inférieure à 2 μm provient de ponctuations qui apparaissent sur la paroi des vaisseaux avec l'évolution des matières volatiles lors de la carbonisation.

La courbe de distribution pour le charbon d'Epi est bi-modale, avec deux pics principaux pour toutes les conditions de pyrolyse. Le premier est centré autour de 20 - 16 μm et sa forme n'évolue pas avec les conditions de pyrolyse, indiquant une distribution poreuse stable pour cette gamme de taille de pores. Il correspond à un volume poreux de 0,4 – 0,5 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. La position du deuxième pic évolue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, il est centré à 1,25 μm pour les charbons préparés à 500 °C et centré à 0,4 μm pour les charbons préparés à 800 °C. La hauteur du pic augmente également avec une hausse de la température de pyrolyse, elle correspond à un volume poreux de 0,16 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour Epi_500_0 et à un volume poreux de 0,34 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour Epi_800_0. Cela indique une diminution du diamètre moyen des pores et une augmentation de leur quantité dans cette gamme de diamètre. Aucune influence du temps de séjour sur les phénomènes décrits n'est observable.

Le charbon d'E.glo présente également une distribution poreuse bi-modale. Le premier est centré autour de 6,3 - 3,15 μm . Les écarts observés concernant la forme et la hauteur du pic pour les différentes courbes sont très certainement dus à des artefacts de mesure plutôt qu'aux conditions de pyrolyses. Comme pour le charbon d'Epi, la position du deuxième pic évolue avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Il est centré à 0,1 μm pour E.glo_500_0 et à 0,04 μm pour E.glo_800_0. De même que précédemment, il paraît hasardeux d'attribuer une modification de la hauteur du pic seulement aux variations des conditions de pyrolyse.

Le premier pic de porosité correspond à la distribution des vaisseaux et trachéides et des fibres constituant la matière première [54,140]. Pour les deux essences étudiées, le charbon de bois conserve

la plupart des caractéristiques anatomiques du bois d'origine, ce pic n'évolue pas avec les conditions de pyrolyse. Des observations similaires ont été faites dans la littérature [54,140].

Le deuxième pic de porosité correspond aux cellules constituant le bois et aux ponctuations créées par le dégagement des matières volatiles. Les deux charbons de bois présentent un comportement similaire, une réduction du diamètre des pores. Cette diminution de la taille des pores avec l'augmentation de la température est attribuée au frittage des fibres du bois, au dépôt de carbone pyrolytique qui entraînent ainsi la formation d'une masse plus compacte [54,89,140].

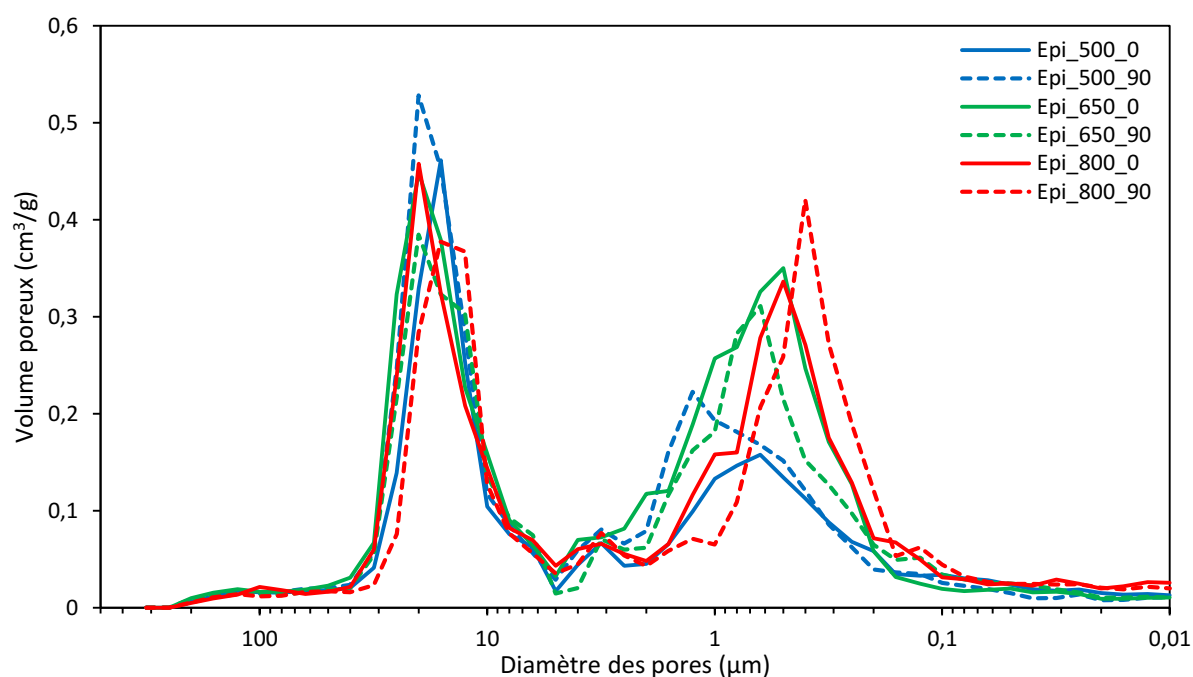


Figure IV.6 : Distribution discrète en taille des pores des charbons de bois d'Epi.

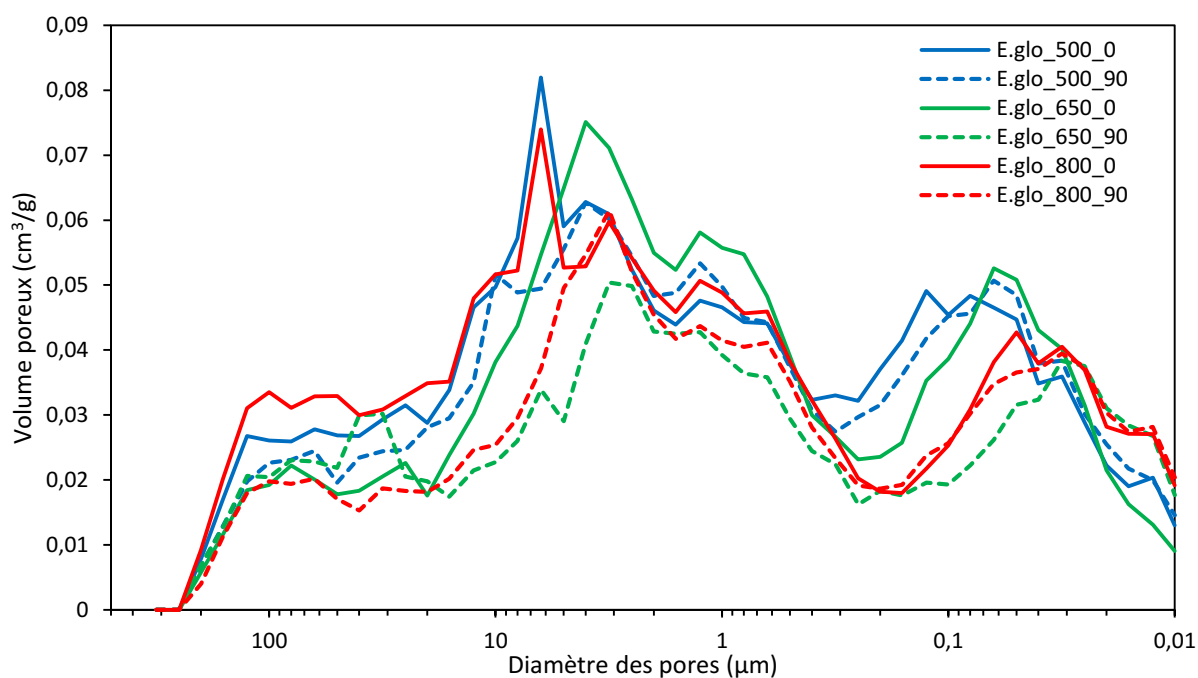


Figure IV.7 : Distribution discrète en taille des pores des charbons de bois d'E.glo.

Le volume poreux total des charbons V_{Hg} , les volumes poreux des pores de diamètre inférieur à $12,5 \mu m$ $V_{1,Hg}$ et supérieur à $12,5 \mu m$ $V_{2,Hg}$, conformément aux critères utilisés par Ferroglobe (chapitre 2), ainsi que la surface spécifique développée par la macro et mésoporosité S_{Hg} sont présentés Tableau IV.4. L'expérience de Ferroglobe a montré que le volume $V_{2,Hg}$ permet dans un premier temps d'estimer si un réducteur a des chances d'être réactif ou non dans les fours de réduction. Ce volume poreux correspondrait aux pores de taille importante permettant le transport macroscopique du gaz dans le réducteur.

Comme observé avec les courbes de distribution poreuse, la nature de la matière première est un paramètre prépondérant de la macroporosité du charbon de bois. En effet, l'Epi possède un V_{Hg} 2 à 3 fois supérieur à l'E.glo, un $V_{1,Hg}$ 2 à 3 fois supérieur et un $V_{2,Hg}$ environ 5 fois supérieur. Les charbons d'E.glo développent cependant des pores de plus petite taille (entre $0,1$ et $0,01 \mu m$) que les charbons d'Epi (entre 1 et $0,1 \mu m$) comme observé sur les Figure IV.6 et Figure IV.7. Les pores de plus petites tailles développent une surface plus grande que les pores de plus grande taille à volume équivalent. La conséquence est une surface S_{Hg} du même ordre de grandeur pour les deux essences. Pour les températures de pyrolyse inférieures à $800^\circ C$, E.glo possède une surface S_{Hg} plus importante qu'Epi. Les charbons d'Epi produits à $800^\circ C$ forment une surface spécifique légèrement supérieure à celle d'E.glo.

Le premier pic de porosité des charbons d'Epi est centré au niveau des pores de diamètre 12,5 μm , qui est le diamètre limite utilisé pour déterminer $V_{1,\text{Hg}}$ et $V_{2,\text{Hg}}$. Ces valeurs sont donc plus sensibles pour les charbons d'Epi. Une augmentation $V_{1,\text{Hg}}$ et une diminution de $V_{2,\text{Hg}}$ s'observent avec une hausse de la température de pyrolyse et une augmentation de. La surface S_{Hg} augmente également avec la température de pyrolyse du fait de l'augmentation du volume des pores de faible diamètre. Aucune influence des conditions de pyrolyse sur les volumes poreux $V_{1,\text{Hg}}$ et $V_{2,\text{Hg}}$ n'est observable pour les charbons d'E.glo. Cependant, il convient de préciser que nous ne pouvons accorder qu'une confiance relative à ces résultats. En effet, la porosimétrie est une méthode d'analyse qui nécessite des pressions élevées, qui peuvent modifier la porosité du charbon de bois.

Comme observé par la technique d'adsorption N_2 , la microporosité génère la majorité de la surface spécifique du charbon. La surface S_{Hg} est donc très faible comparée à la surface B.E.T. Cependant, le volume des macropores, qui génèrent peu de surface, représente la majeure partie du volume poreux des charbons de bois.

Il convient de noter que les échantillons Epi_500_0 et E.glo_500_0 présentent des surfaces S_{BET} plus faible que la surface S_{Hg} . Considérant que l'adsorption N_2 permet théoriquement de déterminer l'intégralité de la surface de l'échantillon, S_{BET} devrait être au moins égale à S_{Hg} . Ce phénomène s'explique par le fait que le calcul de S_{Hg} se base sur l'hypothèse purement théorique de pores continus et cylindriques, ce qui ne correspond pas à la réalité du réseau poreux dans le charbon de bois. De plus, la méthode d'analyse présente des limitations liées à son caractère destructif. De même, les hypothèses de la méthode BET ne sont pas respectées dans le cas d'échantillons très fortement microporeux (pas d'interaction avec une surface plane), la valeur S_{BET} est utilisée ici comme un indicateur plutôt que comme une surface spécifique réelle comme expliqué au chapitre 2.

Tableau IV.4 : Résultats de porosimétrie au mercure des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.

Conditions de pyrolyse			Porosimétrie au mercure			
MP	T (°C)	TS (min)	S_{HG} (m ² .g ⁻¹)	V_{Hg} (cm ³ .g ⁻¹)	$V_{1,Hg} < 12,5 \mu m$ (cm ³ .g ⁻¹)	$V_{2,Hg} > 12,5 \mu m$ (cm ³ .g ⁻¹)
Epi	500	0	40,7	3,16	2,07	1,09
		90	32,2	3,89	2,45	1,43
	650	0	40,4	4,61	3,13	1,48
		90	42,3	3,95	2,66	1,29
	800	0	63,2	4,13	3,26	0,88
		90	61,9	3,91	3,43	0,49
E.glo	500	0	50,7	1,67	1,37	0,31
		90	53,2	1,58	1,32	0,26
	650	0	47,0	1,55	1,33	0,22
		90	52,8	1,22	0,97	0,25
	800	0	56,3	1,61	1,27	0,35
		90	56,5	1,30	1,10	0,20

IV.1.3 Structure des charbons

L'organisation du carbone dans les charbons est un facteur important d'après l'étude bibliographique peut influencer sur la réactivité du charbon et son comportement mécanique. L'analyse par spectrométrie Raman permet d'obtenir des informations sur l'arrangement de la structure carbonée, c.à.d. la cristallinité, et la présence d'empilements aromatiques dans le matériau. Les spectres Raman des charbons d'Epi et d'E.glo produits dans différentes conditions de pyrolyses sont présentés Figure IV.8 et Figure IV.9.

IV.1.3.a Evolution de la structure des charbons avec les conditions de pyrolyse

Les spectres Raman obtenus pour tous les échantillons de charbon de bois ont été normalisés par rapport à la hauteur du pic G centré à 1600 cm⁻¹ (chapitre 2) pour pouvoir comparer l'évolution de la forme du spectre. Les spectres correspondent à la moyenne de neuf analyses réalisées pour chaque échantillon. Les différences entre les neuf spectres obtenus sont très faibles, ce qui rend cette moyenne pertinente, excepté pour l'échantillon Epi_500_0 pour lequel les spectres obtenus sont très hétérogènes.

Les spectres obtenus pour les charbons des deux bois sont très proches pour un même traitement thermique. Les spectres obtenus pour Epi_500_0 et E.glo_500_0 correspondent à un charbon qui contient encore un certain nombre de fonctions chimiques. Par exemple, le spectre de ces charbons

présente un épaulement à 1700 cm^{-1} qui indique la présence de fonctions carbonyles dans le charbon [122]. Cet épaulement diminue lorsque le temps de séjour augmente (Epi_500_0 vs Epi_500_90 et E.glo_500_0 vs E.glo_500_90). Ces fonctions disparaissent dès que la température augmente. Un épaulement à 1440 cm^{-1} correspondant aux chaînes aliphatiques est également observé et diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse [122]. Celui-ci diminue également lorsque le temps de séjour augmente. Le pic D à 1330 cm^{-1} , qui peut être attribué à des empilements de polycycles aromatiques comportant des défauts, augmente avec la température de pyrolyse et le temps de séjour [122].

La présence des deux larges pics G et D est caractéristique des carbones désordonnés [141]. L'augmentation du pic D avec la température finale de pyrolyse indique la construction d'empilements de structures aromatiques comportant de nombreux défauts et ne donnant pas lieu à une organisation cristalline tridimensionnelle. La structure carbonée du charbon est plus ordonnée, mais elle n'est pas encore dans une phase de graphitisation (réparation des défauts et de formation de cristallites de grande taille). Le charbon est dans une phase de carbonisation, il faudrait augmenter fortement la température de traitement ($> 1600\text{ °C}$) pour voir le pic D diminuer au profit du pic G à 1600 cm^{-1} et entrer dans une phase de graphitisation [141]. La graphitisation correspond à une augmentation de la taille du domaine organisé, qui correspond une croissance cristalline au sens strict du terme, c.à.d. avec une organisation tridimensionnel du carbone [59]. En spectrométrie Raman, la graphitisation est caractérisée par la disparition du pic D (à environ 1330 cm^{-1}), alors qu'un pic G plus fin (à 1600 cm^{-1}) reste seul et correspond au spectre du graphite [141].

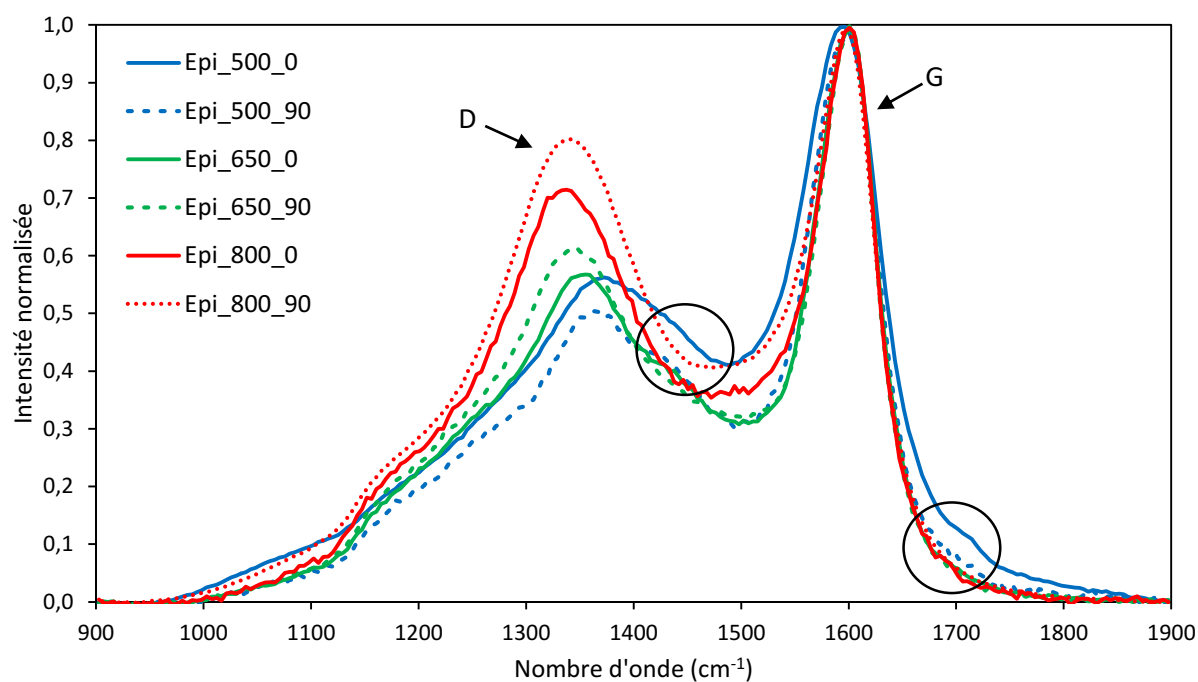


Figure IV.8 : Spectres Raman moyens pour les échantillons de charbon d'Epi.

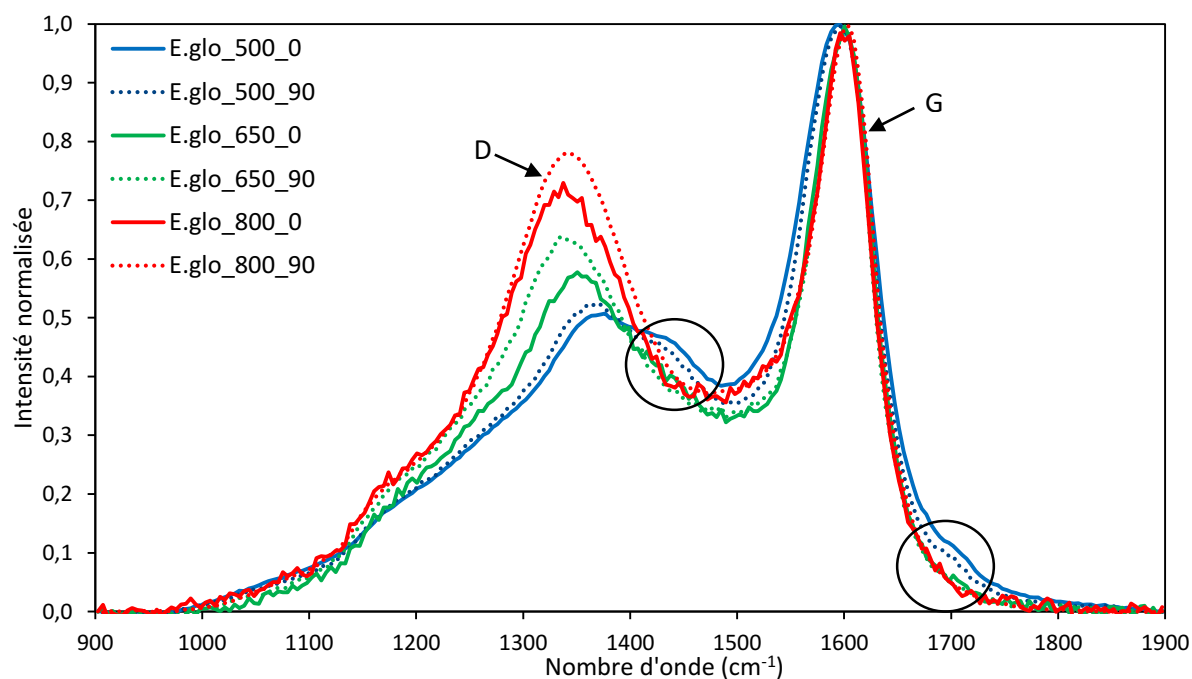


Figure IV.9 : Spectres Raman moyens pour les échantillons d'E.glo.

IV.1.3.b Evaluation quantitative du degré d'arrangement de la structure des charbons

A partir des spectres Raman des différents charbons, il est possible d'apprécier l'évolution du degré d'arrangement de la structure carbonée en fonction des conditions de pyrolyse. Pour chaque spectre, le rapport entre l'aire des pics D et G (I_D/I_G) ainsi que la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic G sont des indicateurs de l'évolution de la structure des matériaux (chapitre 2). L'évolution de ces deux paramètres en fonction des conditions de pyrolyse est présentée Figure IV.10 et Figure IV.11 respectivement.

Pour un traitement thermique donné, les valeurs obtenues pour les charbons des deux bois sont très proches. A basse température, la structure des échantillons obtenus est amorphe avec un rapport I_D/I_G très faible, oscillant entre 0,6 et 0,9 pour les charbons préparés à 500°C, ce qui est caractéristique d'un faible niveau de carbonisation. Il existe pour l'échantillon Epi_500_0 une distribution très large des valeurs du rapport I_D/I_G , de 0,66 à 1,72. L'écart-type obtenu pour cet échantillon est important et cette valeur est à considérer avec prudence.

Le rapport I_D/I_G augmente avec la température de pyrolyse pour les deux bois pour atteindre, entre 2,0 et 2,5 pour les charbons préparés à 800 °C. Comme expliqué précédemment, cette augmentation indique une phase de carbonisation dans laquelle la structure du carbone s'organise, mais comporte de nombreux défauts sans arrangement tridimensionnel [141].

La forme du pic G évolue peu d'un spectre à un autre, cependant, une décroissance de la largeur à mi-hauteur de ce pic est observée avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cela montre que même si il n'y a pas encore de graphitisation la qualité des empilements de polyaromatiques s'améliore.

A 650°C, la différence entre les rapports I_D/I_G des échantillons 650_0 et 650_90, ainsi qu'entre leur FWHM du pic G est très marquée. Cela indique que les transformations de la structure carbonée ont besoin d'un certain temps à cette température pour leur réalisation. A 500°C, la différence entre les échantillons 500_0 et 500_90 est nettement plus difficile à discerner. A 800 °C, cette différence est plus faible, ce qui semble signaler une plus faible influence du temps de séjour à cette température, ou un temps de séjour trop court à cette température pour observer des différences importantes.

La différence d'évolution de la structure carbonée entre les charbons d'Epi et d'E.glo n'est pas très marquée. Nous pouvons cependant constater que les rapports I_D/I_G sont toujours plus élevés pour l'E.glo, sauf pour les deux échantillons E.glo_500_0 et E.glo_800_0. Les rapports I_D/I_G plus élevés pour E.glo pourraient traduire une carbonisation plus avancée, et donc une structure carbonée plus organisée, dans le cas des matériaux issus d'E.glo. Cette différence n'est cependant pas très

importante. L'ensemble des mesures montre l'importance prépondérante de la température sur la structure, mais surtout qu'à ces températures modérées, le temps de séjour est un paramètre important. Le rapport I_D/I_G apparaît donc comme un bon moyen pour suivre l'évolution de la structure carbonée dans le domaine de température étudié.

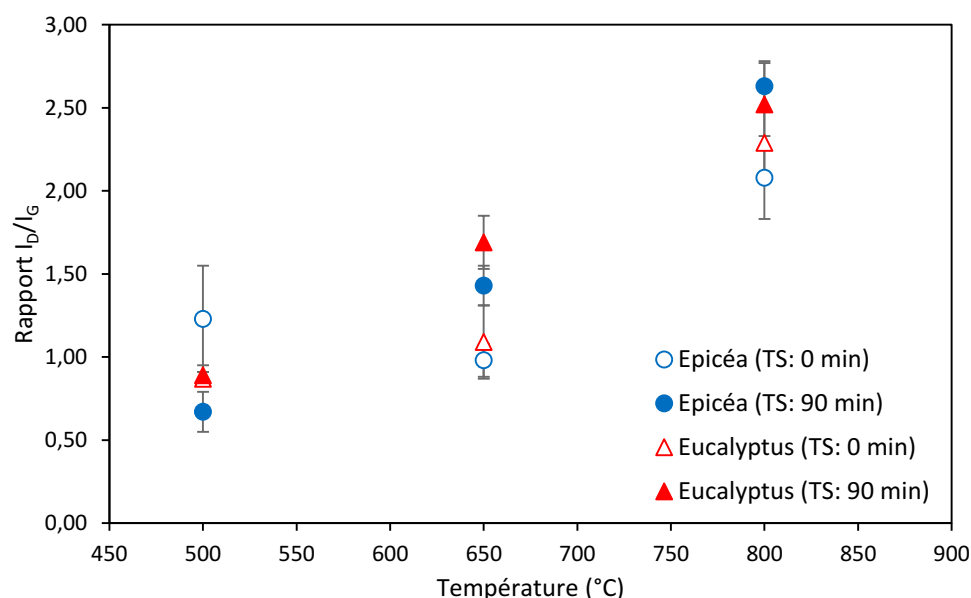


Figure IV.10 : Evolution du rapport I_D/I_G déterminée par spectrométrie Raman en fonction des conditions de pyrolyse pour Epi et E.glo.

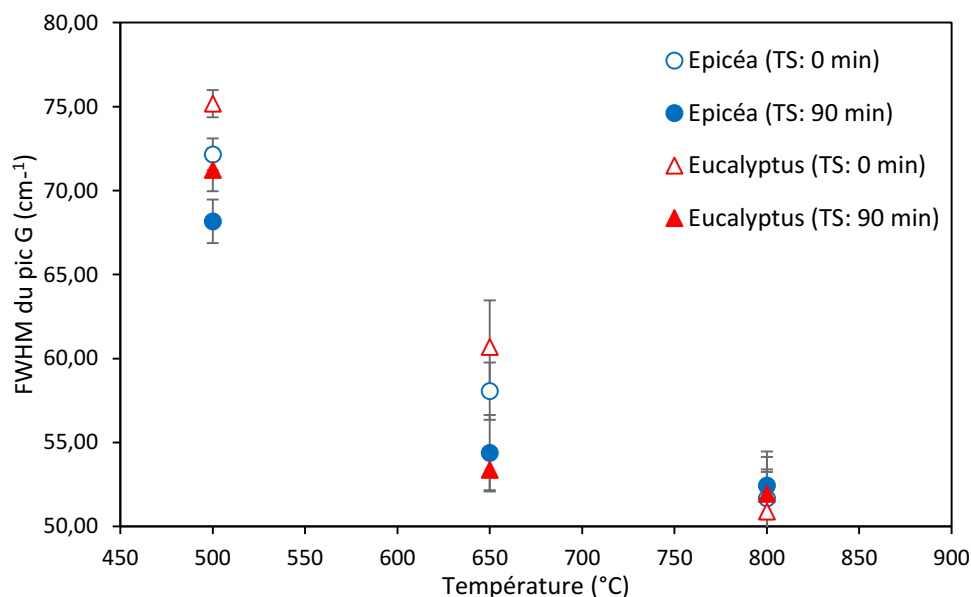


Figure IV.11 : Évolution de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) déterminé par spectrométrie Raman du pic G en fonction des conditions de pyrolyse.

IV.1.3.c Relation entre densité vraie et structure des charbons

Le lien entre l'arrangement de la structure carbonée et le retrait du charbon de bois lors de la pyrolyse a été évoqué à la section IV.1.1 et le lien avec la densité vraie du charbon à la section IV.1.2. Afin de vérifier l'existence de ce lien, l'évolution du rapport I_D/I_G de chaque charbon en fonction de leur retrait lors de la pyrolyse et de leur densité vraie a été tracée respectivement Figure IV.12 et Figure IV.13.

Les résultats (Figure I.12) montrent une bonne corrélation ($R^2 \approx 0,8$) entre les retraits δ_L et les rapports I_D/I_G des charbons d'Epi et d'E.glo. Le retrait des charbons semble donc bien proportionnel au tassement de la structure carbonée.

Une relation linéaire très forte et indépendante de la nature de l'essence de bois existe entre le rapport I_D/I_G et la densité vraie des charbons. Elle s'explique par le lien étroit qui unit la densité vraie du charbon, l'arrangement et le tassement de la structure carbonée. Par conséquent, la densité vraie apparaît être un bon indicateur pour suivre l'arrangement structural du carbone dans le charbon de bois produit dans la plage de températures étudiées.

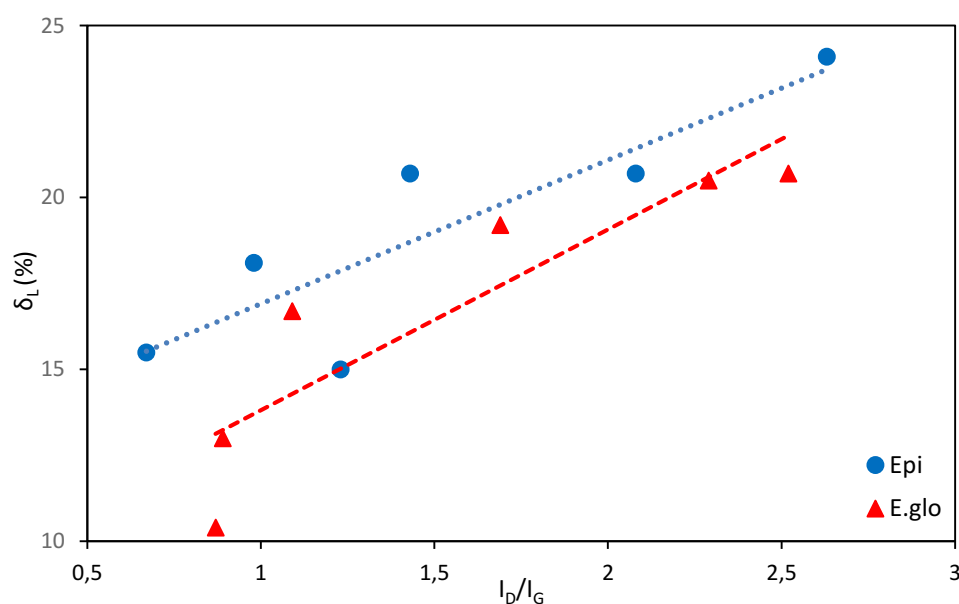


Figure IV.12 : Relation entre le rapport I_D/I_G déterminé par spectrométrie Raman et le retrait dans la direction longitudinale lors de la pyrolyse des charbons d'Epi et d'E.glo.

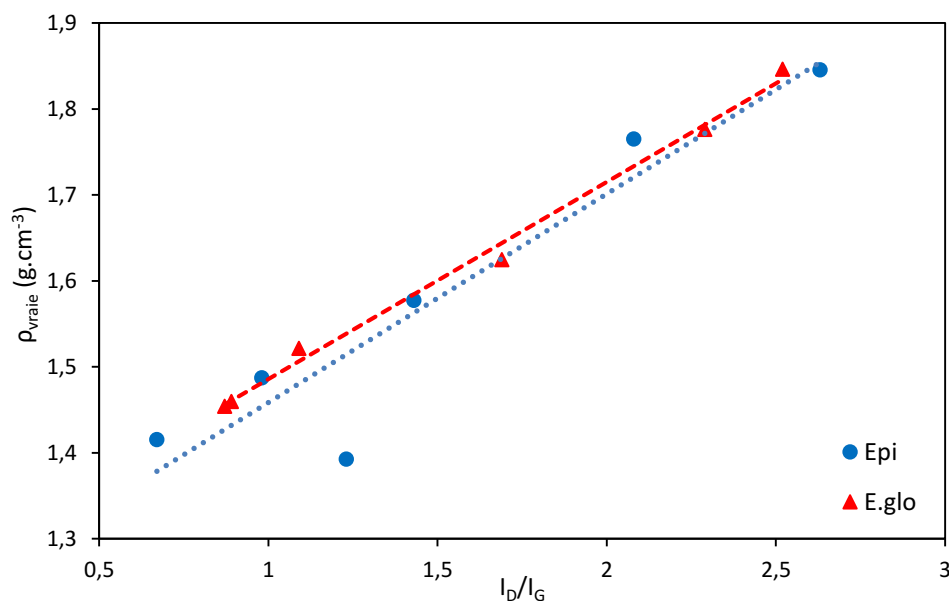


Figure IV.13 : Relation entre le rapport I_D/I_G déterminé par spectrométrie Raman et la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.

IV.2 Influence des paramètres de pyrolyse sur les propriétés mécaniques du charbon

Afin de de simuler les contraintes mécaniques que peut subir le charbon lors des différentes étapes du procédé de production de silicium, nous avons dans notre étude, développés deux tests pour évaluer la résistance mécanique d'un lit de charbons.

IV.2.1 Résistance à la compression et à la friabilité d'un lit de charbon de bois

IV.2.1.a Evolution de la résistance à la compression avec les conditions de pyrolyse

Le test de résistance à la compression permet d'évaluer la capacité du charbon à supporter des contraintes mécaniques pendant le transport et la manutention, ainsi que les très fortes pressions exercées par la charge du four [82].

Les charbons produits ont été soumis au test de compression en lit puis tamisés pour évaluer leur stabilité mécanique. L'indice de stabilité S a été déterminé pour chaque batch de charbon comme indiqué au chapitre 2. Un indice S élevé est indicateur d'une forte résistance à la compression. Les résultats sont présentés Figure IV.14. Les distributions granulométriques discrètes et cumulées pour les différents essais sont données en annexe F.

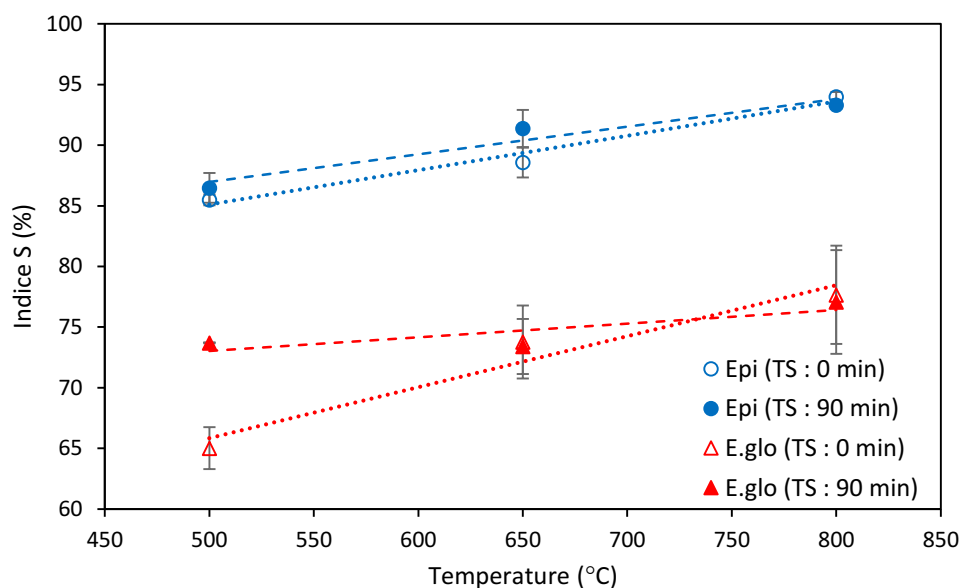


Figure IV.14 : Influence de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide sur l'indice de stabilité S.

Selon les résultats présentés Figure IV.14, il apparaît que la nature du bois est un facteur qui conditionne fortement la résistance à la compression du charbon résultant : le charbon d'Epi possède une résistance à la compression plus élevée que le charbon d'E.glo, et ce quelles que soient les conditions de pyrolyse. Les indices S évoluent entre 85,4 à 94,0% pour le charbon de bois d'Epi et entre de 64,9 à 77,7% pour le charbon de bois d'E.glo. L'essence de bois la plus dense, E.glo, produit le charbon de bois qui possède la plus faible résistance à la compression. Cette différence s'explique en grande partie par l'apparition de larges fractures dans le charbon (Figure IV.2) comme illustré au paragraphe IV.1.1. L'indice S moyen augmente significativement avec l'augmentation de la température de pyrolyse (Figure IV.14). Une augmentation absolue de 10 % de l'indice est mesurée pour Epi et de 12 % pour E.glo avec une hausse de la température de 500 à 800 °C. En revanche, le temps de séjour du solide n'affecte pas de manière significative la résistance à la compression du charbon dans la plage de températures étudiées. La différence de l'indice S dans le charbon d'E.glo préparé à 500 °C avec et sans temps de séjour est attribuée à l'apparition aléatoire de fissures lors de la pyrolyse et par conséquent à des différences dans la rupture des charbons.

IV.2.1.b Evolution de la résistance à la friabilité avec les conditions de pyrolyse

Le test de friabilité évalue la capacité du charbon à produire de fines particules (fines) en raison de l'action combinée de l'abrasion, des chocs et de la chute, en particulier pendant la manutention et le transport [3].

Les charbons d'Epi et d'E.glo se comportent différemment lors du test de friabilité. Sur le graphique Figure IV.15 est tracé le pourcentage relatif typique des différents fragments de charbon de bois après le test pour les charbons d'Epi et d'E.glo préparés à 500 °C sans temps de séjour. La première barre (> 26,5 mm) correspond à la quantité de charbon qui ne change pas de taille après le test. Plus de 70% du charbon d'Epi conserve sa taille d'origine, alors que ce n'est le cas que pour 35% des charbons d'E.glo. Le charbon d'E.glo produit une large gamme de fragments de tailles différentes en raison des fissures dans le charbon de bois, qui mènent à sa rupture pendant l'essai et à la production de fragments plus petits. Le charbon d'Epi conserve sa forme et son intégrité au cours de l'essai et produit principalement des particules fines, ce qui entraîne une légère réduction de la taille de 20% du charbon de bois (> 22,4 mm).

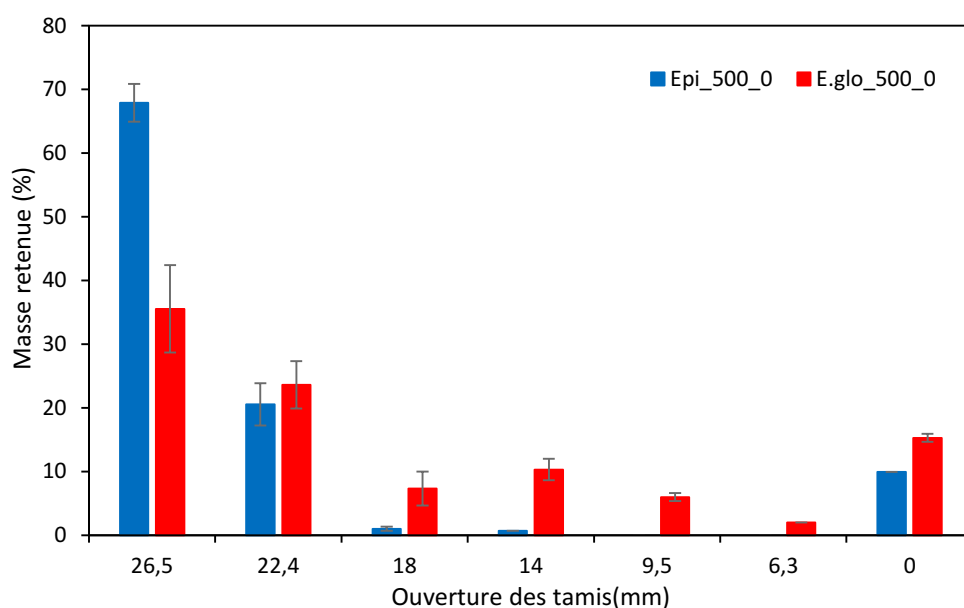


Figure IV.15 : Distribution de la taille des particules après le test friabilité tambour pour le charbon d'Epi et d'E.glo produit à 500 °C sans temps de séjour du solide.

Nous avons considéré que la friabilité du charbon était déterminée quantitativement par la quantité de particules < 6,3 mm produites. Cette dimension correspond à la taille limite du charbon de bois pour une utilisation dans les fours de réduction [17]. L'indice de friabilité est représenté par la dernière barre sur la Figure IV.15. Les indices de friabilité F pour chaque test sont présentés sur la Figure IV.16; un indice F élevé indique une friabilité élevée.

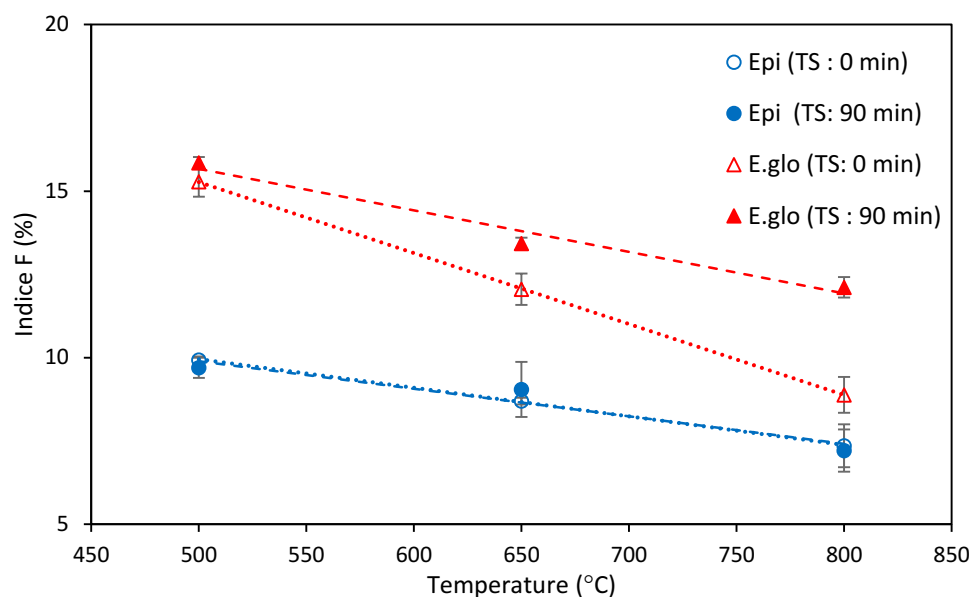


Figure IV.16 : Influence de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide sur l'indice de friabilité F.

Il apparaît qu'en général, le charbon d'Epi est moins friable que le charbon d'E.glo. Les indices F varient entre 7,3 à 10,0 % pour le charbon d'Epi et entre 8,9 à 16,0 % pour E.glo. Les plus petits morceaux de charbon résultant de la rupture d'E.glo offrent plus de surface de contact pour le choc et l'abrasion à l'intérieur du tambour, augmentant ainsi le nombre de fines produites et donc l'indice de friabilité.

La friabilité diminue lorsque la température de pyrolyse augmente. Une diminution de 60 % de la friabilité du charbon d'E.glo est observée avec une augmentation de la température de pyrolyse de 500 à 800 °C et une diminution de 62 % pour le charbon d'Epi. La Figure IV.16 indique une diminution linéaire de l'indice F avec l'augmentation de la température. Le temps de séjour du solide n'a aucune influence sur la friabilité du charbon de bois. Comme précédemment, la différence dans les résultats observés pour les E.glo préparés à 800°C avec et sans temps de séjour du solide, est attribuée à la formation aléatoire de fissures lors de la pyrolyse.

Des résultats similaires ont été rapportés par Oliveira, et al. [3], qui ont observé une augmentation de la friabilité du charbon avec une augmentation de la température de pyrolyse de 300 à 500°C, suivie d'une diminution de la friabilité avec une augmentation de 500 à 700°C. Le phénomène contraire a été observé par Coutinho et Ferraz [104] qui ont constaté une augmentation linéaire de la friabilité du charbon avec une augmentation de la température de pyrolyse de 400 à 1000°C.

IV.2.2 Relation entre la résistance mécanique et les caractéristiques morphologiques, les densités et la textures poreuse des charbons et des matières premières

Comme indiqué dans la revue bibliographique, à notre connaissance il existe très peu de travaux publiés à ce jour sur l'existence d'éventuelles relations entre la résistance mécanique des charbons de bois et leurs caractéristiques physico-chimiques, notamment concernant l'arrangement structural du carbone dans le charbon. L'augmentation de la résistance à la compression du charbon de bois est généralement attribuée aux effets combinés de la diminution de volume observée lors de la carbonisation, aux changements de taille, de forme et de distribution de la porosité du matériau à haute température et au réarrangement structural possible des composants du charbon, en particulier du carbone, formant ainsi une nouvelle structure plus résistante [3,82,90]. Il est important de déterminer les caractéristiques fondamentales qui déterminent la résistance mécanique, afin de définir au mieux les paramètres de pyrolyse adaptés à la production d'un charbon à haute résistance.

L'analyse des résultats que nous avons obtenus semblent indiquer que les évolutions de la résistance à la compression en lit et de la friabilité du charbon en fonction des conditions de pyrolyse sont liées. Ces deux propriétés seront donc étudiées conjointement dans la suite de ce document.

IV.2.2.a Evolution de la résistance mécanique en fonction de la morphologie des charbons et de la densité de la matière première

Comme présenté à la section précédente, la résistance mécanique d'Epi est plus élevée que celle d'E.glo quelles que soient les conditions de pyrolyse. La densité très élevée de l'essence E.glo entraîne l'apparition de fractures lors de la pyrolyse, fragilisant le charbon de bois. La résistance mécanique est généralement considérée comme corrélée à la densité apparente de l'essence de bois parente. Les bois denses sont susceptibles de produire des charbons denses avec une résistance mécanique élevée [20,67,90,103]. Les résultats (Figure IV.17 et Figure IV.18) démontrent que cette affirmation n'est pas toujours exacte. Notamment lorsque des particules de bois de taille importante sont utilisées comme c'est le cas dans l'industrie.

IV.2.2.b Evolution de la résistance mécanique en fonction de la densité apparente et de la texture poreuse des charbons

Les Figure IV.17 et la Figure IV.18 présentent respectivement l'évolution de l'indice S et de l'indice F avec la densité apparente des charbons de bois. Une augmentation de l'indice S et une diminution de l'indice F sont observées avec l'augmentation de la densité apparente des charbons. La corrélation de

ces deux indices et de la densité apparente est moyenne pour Epi et faible pour E.glo. Les coefficients de corrélation pour les indices S et F sont respectivement de 0,66 et 0,61 pour Epi et de 0,11 et 0,33 pour E.glo. La très faible corrélation obtenue pour E.glo s'explique par le grand nombre de fissures aléatoires dans le charbon de bois (Figure IV.2), ce qui rend ce critère non pertinent. Les résultats sont cependant en accord avec ceux de Kumar, et al. [82] qui ont observé une résistance accrue à la compression avec une augmentation de la densité apparente de charbon de bois d'*Acacia* et d'*Eucalyptus*, et ce malgré une forte dispersion dans les données obtenues. Ils attribuent cette augmentation de la résistance à la compression à l'augmentation de la densité apparente résultant de la condensation des microcristallites de carbone, la déposition du carbone pyrolytique et de la perte de porosité avec une hausse de la température de pyrolyse. Cependant les résultats obtenus indiquent une augmentation de la densité apparente et de la porosité avec la température de pyrolyse, accompagnée d'une augmentation de la résistance mécanique. Il est donc possible de conclure que la porosité ne semble pas être le facteur qui permet d'expliquer le comportement mécanique des charbons produits dans la gamme de températures étudiées.

La porosité du charbon de bois dépend de ses densités apparente et vraie. La perte de masse pour des températures supérieures à 600 °C est relativement faible et ne permet pas un fort développement de la porosité. Cependant, le réarrangement de la structure carbonée, c.à.d. une augmentation de la densité vraie, provoque la diminution du volume du charbon entraînant une augmentation de la densité apparente. Selon Oliveira, et al. [3], la diminution du volume du charbon, due au réarrangement de la structure carbonée, provoque une augmentation du nombre de fibres par unité de surface et une augmentation de la résistance mécanique du charbon.

Selon les mêmes auteurs, les changements de taille, de forme et de distribution de la porosité du matériau peuvent influencer sur leur résistance mécanique. Nos résultats montrent une diminution de la taille de certains pores du charbon, qui accroît ainsi la rigidité de la macrostructure du charbon. Ce phénomène peut participer de l'augmentation de la résistance mécanique.

Ainsi, pour une essence donnée, il ne semble pas raisonnable de considérer uniquement la densité apparente du charbon pour évaluer sa résistance mécanique, Cette caractéristique ne permet pas de rendre compte directement de la distribution de la porosité ou de l'arrangement de la structure carbonée du charbon dont semble dépendre la résistance mécanique.

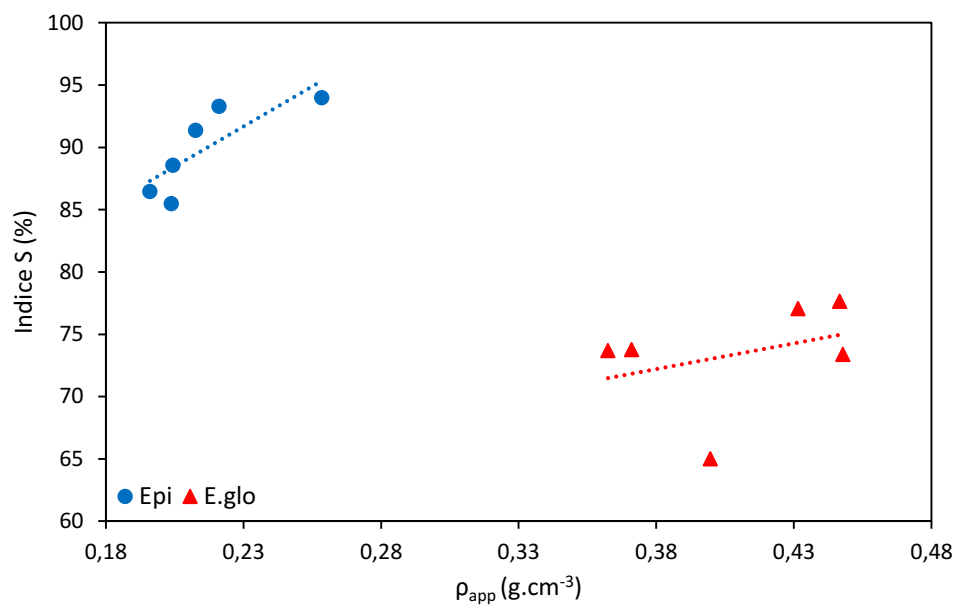


Figure IV.17 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité apparente des charbons d'Epi et d'E.glo.

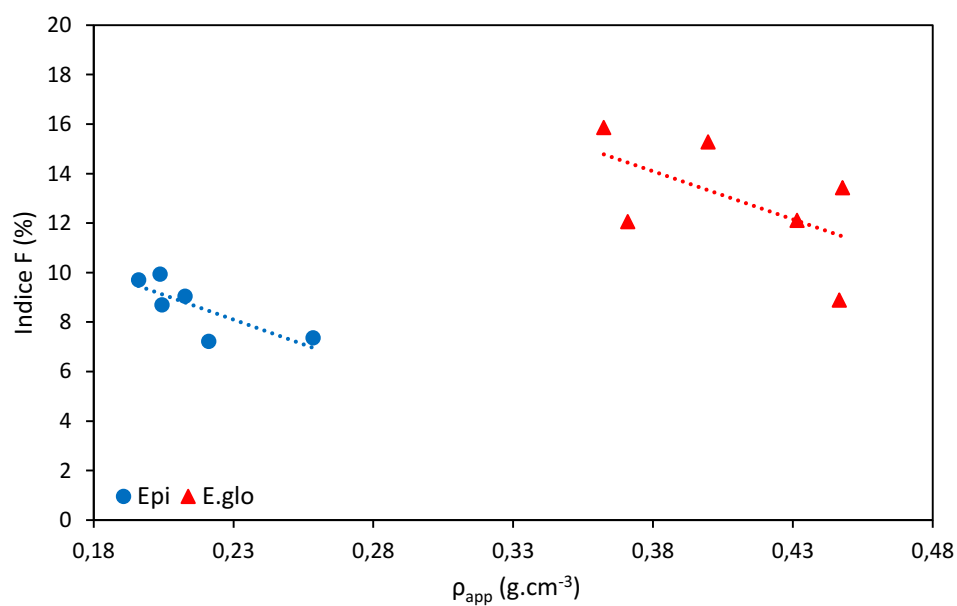


Figure IV.18 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité apparente des charbons d'Epi et d'E.glo.

IV.2.2.c Evolution de la résistance mécanique en fonction de la structure et de la densité vraie des charbons

Comme nous l'avons montré précédemment (paragraphe IV.1.3), il existe une très forte relation linéaire entre le rapport I_D/I_G déterminé par spectrométrie Raman et la densité vraie des charbons de

bois dans la plage de températures étudiées. La densité vraie apparait être un bon indicateur pour suivre l'arrangement de la structure carbonée en fonction des conditions de pyrolyse. La densité vraie traduit également du tassement de la matière dans le charbon dans le charbon de bois.

Les Figure IV.19 et Figure IV.20 présentent respectivement l'évolution de l'indice S et de l'indice F en fonction de la densité vraie des charbons. Les résultats montrent une relation linéaire ($R^2 \approx 0,9$) entre les indices S et F et la densité vraie du charbon d'Epi. Une faible relation ($R^2 \approx 0,5$) a été trouvée pour le charbon d'E.glo. Cela suggère que la résistance mécanique du charbon est étroitement liée au réarrangement et à l'augmentation de densité de la structure carbonée. Le réarrangement des atomes de carbone forme une structure plus résistante et plus compacte. Par conséquent, la densité vraie du charbon de bois semble être un bon indicateur de sa résistance mécanique pour une essence donnée.

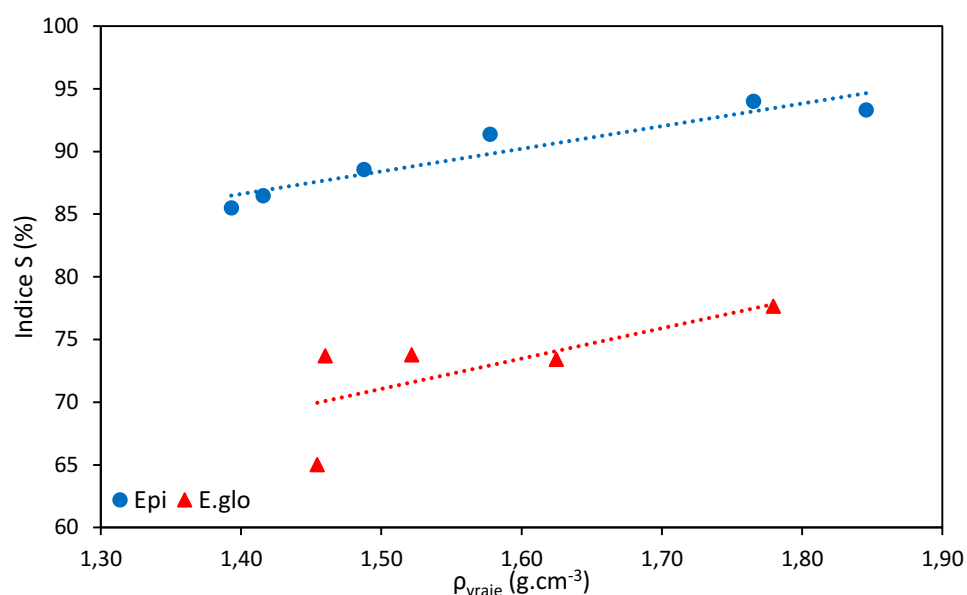


Figure IV.19 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.

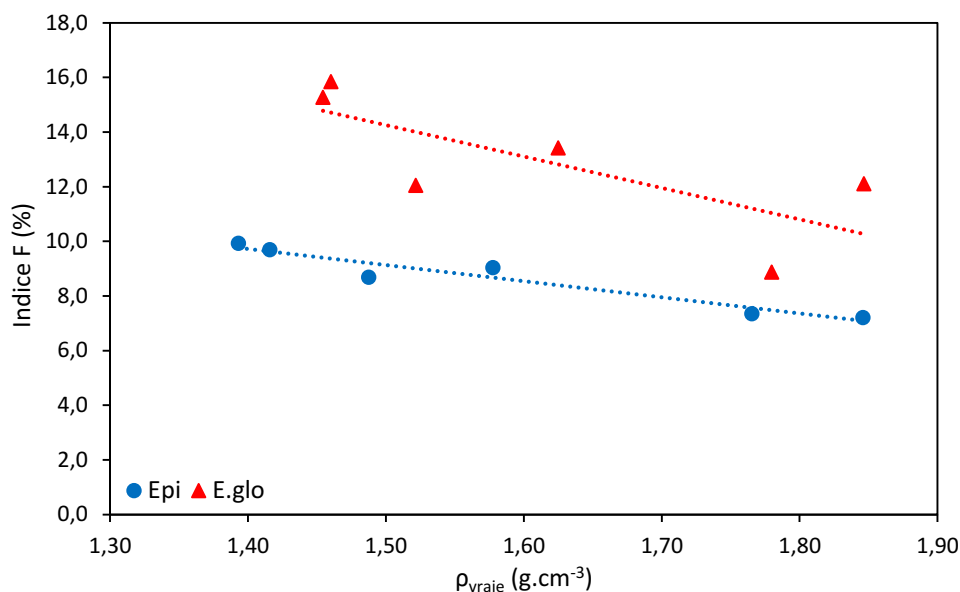


Figure IV.20 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.

IV.3 Influence des paramètres de pyrolyse sur la réactivité au CO₂ du charbon

Afin d'étudier le comportement des charbons produits pour réagir avec le gaz SiO, comme dans les fours de réduction lors de la production de silicium, des essais ont été menés pour mettre au point un montage expérimental permettant de tester la réactivité au SiO des réducteurs. Les essais n'ont pas permis d'être discriminant entre les différents réducteurs.

L'étude de la gazéification au CO₂ d'un réducteur par analyse thermogravimétrique est une approche plus classique et accessible pour la détermination de la réactivité. Une possible relation entre la réactivité au CO₂ et au SiO a été suggérée par Tuset et Raaness [25] ou Paull et See [28]. Dans la suite de ce document, seule la réactivité au CO₂ des charbons de bois sera considérée.

IV.3.1 Evolution de la réactivité au CO₂ des charbons avec les conditions de pyrolyse

La réactivité des charbons produits a été mesurée par gazéification isotherme à 900 °C sous atmosphère à 100% de CO₂. Les évolutions des taux de conversion des charbons d'E.glo et d'Epi en fonction du temps sont présentées sur la Figure IV.21.

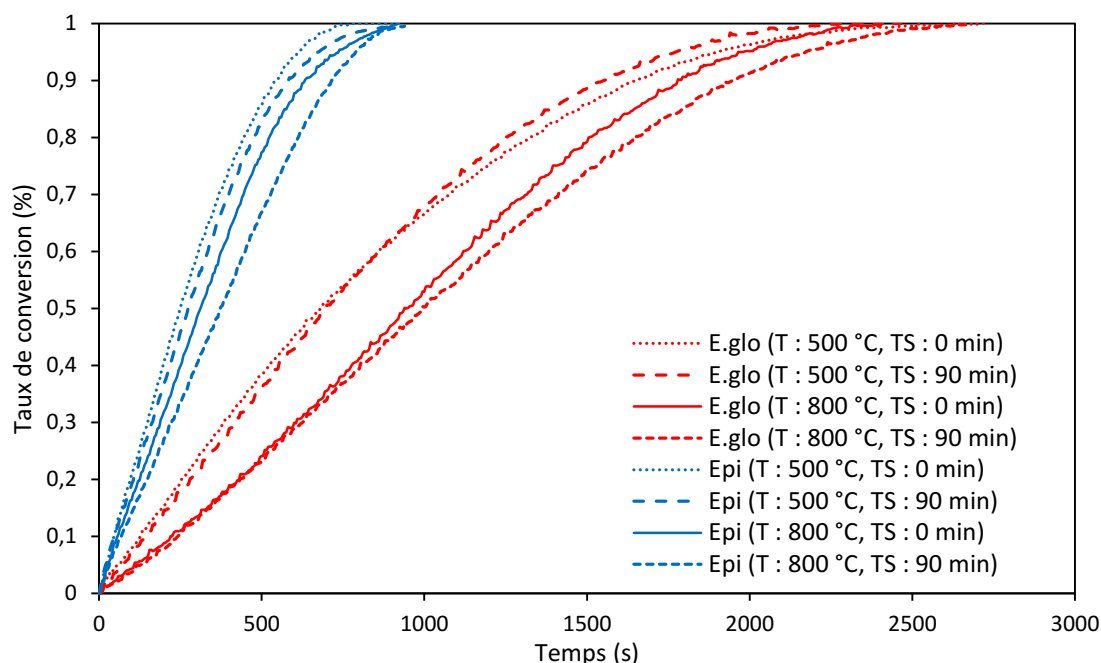


Figure IV.21 : Conversion du charbon d'Epi et d'E.glo sous 100 % de CO_2 à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG.

Les courbes mettent clairement en évidence que le charbon d'E.glo réagit beaucoup plus lentement que le charbon d'Epi. Le charbon d'Epi est totalement converti en 500 à 1000 s, tandis qu'il faut attendre 2500 à 3000 s pour la conversion totale du charbon d'E.glo. Pour les deux charbons de bois, les courbes ont une forme arrondie traduisant une vitesse de réaction plus lente en fin de conversion. Ce phénomène est cependant plus marqué pour les charbons d'E.glo.

Les réactivités moyennes calculées entre différents taux de conversion sont présentées Tableau IV.4. L'influence des conditions de pyrolyse sur la réactivité du charbon de bois apparaît moins importante que celle de la nature du bois, la réactivité du charbon d'Epi est 2 à 3 fois supérieure à celle d'E.glo. Pour les deux charbons, une augmentation de la température de pyrolyse entraîne une diminution de la réactivité du charbon. Lorsque la température est augmentée de 500 à 800 °C sans temps de séjour du solide, la réactivité moyenne (R_{0-50}) diminue de 121 à 96 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ pour le charbon d'Epi et de 44 à 33 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ pour le charbon d'E.glo. Cette diminution est plus prononcée pour le charbon d'Epi lorsque celui-ci est maintenu à la température finale pendant 90 minutes, la réactivité moyenne (R_{0-50}) passant de 109 à 80 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$. Aucune influence significative du temps de séjour du solide sur la réactivité n'est observée pour le charbon de bois d'E.glo.

Tableau IV.5 : Réactivité au CO₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo obtenus pour différentes conditions de pyrolyse.

Conditions de pyrolyse			Réactivité au CO ₂					
MP	T (°C)	TS (min)	R ₀₋₅₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)			R ₂₀₋₈₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)		
Epi	500	0	121	±	3	103	±	1
	500	90	109	±	3	97	±	3
	800	0	96	±	4	91	±	1
	800	90	80	±	2	77	±	1
E.glo	500	0	44	±	1	33	±	1
	500	90	42	±	1	37	±	0
	800	0	33	±	1	33	±	1
	800	90	30	±	1	29	±	1

IV.3.2 Relation entre la réactivité au CO₂ et la texture poreuse et la structure des charbons

L'objectif de cette section est de mieux appréhender la relation entre la structure physico-chimique des charbons préparés sous différentes conditions de pyrolyse et leur réactivité au CO₂. Il s'agit de définir les paramètres principaux qui déterminent la réactivité au CO₂ des charbons de bois afin de déterminer les paramètres de pyrolyse adaptés à la production d'un charbon réactif dans le four de réduction.

Il est bien connu que la présence de cendres dans le charbon a un effet catalytique sur la réaction de gazéification d'un charbon de bois [105,107,112,113]. Cet effet catalytique serait d'autant plus important que la teneur en cendres est élevée. Les teneurs en cendres des charbons d'Epi augmentent de 0,8 à 1,1 % avec l'évolution des conditions de pyrolyse et celle des charbons d'E.glo de 0,3 à 0,5 %. Au vu de la faible teneur en cendres des deux charbons (maximum 1 %), il n'est pas pertinent ici d'étudier leur influence sur la réactivité des charbons. En l'absence d'effets catalytiques, la modification de la réactivité du charbon de bois est contrôlée par les modifications de la structure carbonée et la distribution en taille des pores.

IV.3.2.a Evolution de la réactivité en fonction de la structure des charbons

Plusieurs auteurs [106-109] ont observé que pour une même essence, une augmentation de la température de pyrolyse et du temps de séjour à des températures élevées conduisait à une diminution de la réactivité au CO₂ du charbon de bois. L'augmentation de la température de pyrolyse permet un meilleur agencement de la matrice carbonée. Il en résulterait une plus faible concentration

en sites actifs disponibles pour la réaction et, de ce fait, une plus faible surface réactive. Une augmentation du temps de séjour favoriserait aussi ce phénomène.

Les ratios I_D/I_G des spectres Raman des charbons et d'Epi et d'E.glo sont similaires pour des conditions de pyrolyse identiques, indiquant un degré d'agencement de la structure cristalline similaire. Les différences de réactivité entre les deux charbons étant importantes, nous constatons que le degré d'agencement de la structure cristalline ne semble pas être des plus déterminants pour la réactivité au CO_2 . Il montre l'influence de la température de pyrolyse et du temps de séjour sur la réactivité au CO_2 du charbon produit pour une essence donnée. En effet, les charbons les plus amorphes (c.à.d. les moins organisés) sont ceux qui sont les plus réactifs à cause d'une quantité plus importante de sites actifs.

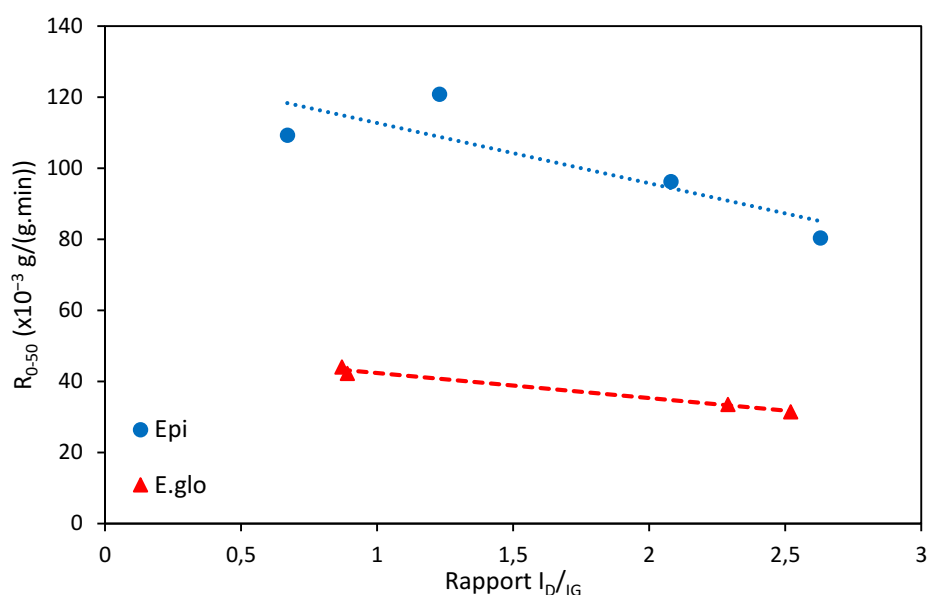


Figure IV.22 : Réactivité R_{0-50} des charbons d'Epi et d'E.glo en fonction du ratio I_D/I_G .

IV.3.2.b Evolution de la réactivité en fonction de la surface développée par les charbons

La gazéification étant une réaction hétérogène (gaz / solide), la surface réactive des pores disponibles pour la réaction influence la réactivité du charbon. Si la plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface réactive est primordiale dans le processus de gazéification, la définition de la surface réactive, c.à.d. l'identification des pores qui participent réellement à la réaction, reste sujette à discussions. Dans notre étude, deux surfaces différentes ont été déterminées : la surface spécifique S_{BET} , mesurée par adsorption d'azote, et la surface S_{Hg} développée par les mésopores et les macropores, mesurée par porosimétrie mercure. L'objectif est de déterminer quels pores participent à la réaction.

La surface spécifique est un paramètre fréquemment employé pour expliquer la réactivité des charbons, une surface spécifique élevée offrant plus de sites actifs pour les réactions de gazéification [91,142,143]. Les résultats (Tableau IV.3) mettent en évidence une augmentation de la surface spécifique S_{BET} d'un facteur 10 avec l'augmentation de la température de pyrolyse de 500 à 800 °C aussi bien pour les charbons Epi que d'E.glo, alors que la réactivité des charbons diminue. Les charbons d'E.glo et d'Epi présentent des surfaces spécifiques S_{BET} du même ordre de grandeur pour des conditions de pyrolyses similaires mais ont des réactivités très différentes. Les études réalisées sur la surface réactive dans le cas de diverses réactions hétérogènes [111,144,145] concluent que les micropores (< 2 nm) ne participent pas ou peu aux réactions de gazéification. Certains auteurs suggèrent en effet que la molécule de CO_2 serait trop volumineuse pour diffuser dans les micropores. Or, la surface spécifique S_{BET} représente théoriquement la surface totale des pores, dans laquelle la contribution des micropores est majoritaire : la surface spécifique S_{BET} ne serait donc pas un bon indicateur de la surface réactive du charbon.

La porosimétrie au mercure mesure la surface développée par les pores de diamètre supérieur à 0,01 μm (mésopores et macropores). Cette surface évolue très peu avec les conditions de pyrolyse et est du même ordre de grandeur pour les deux charbons étudiés, contrairement à leur réactivité (Tableau IV.4). Dès lors, la surface S_{Hg} ne semble pas non plus constituer un bon indicateur de la surface réactive du charbon. Certains auteurs [111,144,145] ont cependant relevé que la surface développée par la macro et la mésoporosité est certainement plus représentative de la surface réactive que la surface spécifique S_{BET} . Par exemple, Kawakami, et al. [145] ont étudié la gazéification au CO_2 de coke, charbon de bois et graphite, et ont observé que la réaction se produisait exclusivement à la surface des pores de 1 à 0,01 μm de diamètre.

Malgré leur surface spécifique S_{BET} plus élevée, les charbons produits à la plus haute température ont des réactivités plus faibles que ceux produits à plus basses températures. Comme une surface élevée est due à une quantité importante de micropores, cela confirme que les micropores ont une participation limitée à la réaction de gazéification. Les surfaces S_{Hg} sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des charbons produits et ne permettent pas non plus d'expliquer les différences de réactivité entre les différents charbons.

IV.3.2.c Evolution de la réactivité en fonction de la distribution poreuse des charbons

La réaction de gazéification est affectée par la diffusion du gaz réactif dans la porosité du charbon, notamment dans le cas des grosses particules comme dans notre cas (> 500 μm) [91,108]. Cette diffusion du gaz réactif dépend de la distribution poreuse dans la particule. Les pores de grand diamètre permettent au gaz réactif d'entrer dans la particule (transport macroscopique), alors que les

plus petits pores sont importants pour les réactions chimiques car ils développent d'avantage de surface réactive.

Les volumes poreux V_{N_2} et V_{μ} déterminés par adsorption N_2 sont très similaires pour les charbons d'E.glo et d'Epi préparés aux mêmes conditions de pyrolyse. Ces données ne peuvent donc pas être utilisées pour discriminer les charbons produits à partir des deux essences. De plus, les volumes V_{N_2} et V_{μ} augmentent avec la température finale de pyrolyse, alors que la réactivité diminue. Cela confirme que les micropores ne participent pas à la réaction de gazéification.

En revanche, la différence de réactivité entre les deux essences peut s'expliquer par la macroporosité plus élevée des charbons d'Epi par rapport au charbon d'E.glo. En effet, les charbons d'Epi possèdent des volumes V_{Hg} , $V_{1,Hg}$ et $V_{2,Hg}$ 2 à 5 fois plus élevés que les charbons d'E.glo quelles que soient les conditions de pyrolyse. Le volume $V_{2,Hg}$ n'évolue pas, ou très peu, avec les conditions de pyrolyse, contrairement à la réactivité, et ne permet donc pas d'expliquer les différences de réactivité observées pour les charbons d'une même essence produits à différentes conditions de pyrolyse. Le volume $V_{1,Hg}$ n'évolue pas non plus avec les conditions de pyrolyse et ne permettent donc pas non plus d'expliquer les différences de réactivité observées entre les charbons issus d'une même essence et produits dans des conditions de pyrolyse différentes.

En somme, la réactivité plus élevée des charbons d'Epi par rapport aux charbons d'E.glo est liée à la porosité plus élevée du charbon d'Epi, notamment à la macroporosité déterminée par porosimétrie au mercure. Ce volume poreux permet une meilleure accessibilité de l'intérieur de la particule au gaz réactif. Ce volume de pores de grandes tailles dépend directement de la structure cellulaire de l'essence de bois parente et peut être relié à la densité apparente du bois. L'Epi produit en effet des charbons moins denses (c.à.d. plus poreux) et plus réactifs que l'E.glo. Les conditions de pyrolyse influent peu sur ce volume poreux. La diminution de la réactivité avec l'augmentation de la température de pyrolyse, et dans une moindre mesure du temps de séjour, est due au réarrangement de la structure carbonée lors de la pyrolyse. La structure plus ordonnée de la matrice carbonée à haute température contient moins de sites actifs disponibles pour les réactions de gazéification.

IV.4 Influence d'un second traitement thermique sur la texture poreuse, la structure et la réactivité au CO_2 du charbon

Lors de leur introduction dans les fours de réduction pour la production de silicium, les réducteurs subissent une montée en température rapide, puisqu'ils passent d'une température ambiante à presque 2000°C en une fraction de seconde, le temps de chute entre le convoyeur et la surface

supérieure du lit de matériaux dans le four. Ce choc thermique correspond à un second traitement thermique qui peut éventuellement modifier la texture poreuse et structure des charbons ainsi que leur réactivité.

Afin d'étudier l'influence de ce phénomène, nous avons portés à 950 °C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 300 °C.min⁻¹ à l'abri de l'air certains charbons. Nous les avons ensuite caractérisés par spectrométrie Raman, porosimétrie au mercure et adsorption d'azote, pour voir si cette montée en température provoquait des changements dans leurs propriétés texturales et structurales et leur réactivité.

Les charbons obtenus dans les conditions de pyrolyse les plus extrêmes (températures et temps de séjour minimaux ou températures et temps de séjour maximaux), à savoir Epi_500_0, E.glo_500_0, ainsi que Epi_800_90 et E.glo_800_90, sélectionnés pour cette étude. Dans la suite de ce document, les échantillons après calcination portent le suffixe _CAL.

IV.4.1 Texture poreuse et structure des charbons

IV.4.1.a Evolution de la microporosité des charbons avec la procédure de calcination

Les isothermes d'adsorption N₂ des charbons calcinés sont présentées en annexe D. La surface spécifique et les volumes poreux et microporeux des échantillons calcinés sont donnés Tableau IV.6. La distribution en taille de pores des charbons d'Epi et d'E.glo, avant et après calcination, est présentée Figure IV.23 et Figure IV.24.

Tableau IV.6 : Résultats d'adsorption N₂ des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.

Conditions de pyrolyse				Adsorption N ₂	
MP	T (°C)	TS (min)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{N2} (cm ³ .g ⁻¹)	V _μ (cm ³ .g ⁻¹)
Epi	500	0	9,1	0,012	0,000
Epi_CAL	500	0	374	0,154	0,127
Epi	800	90	446	0,183	0,152
Epi_CAL	800	90	462	0,190	0,157
E.glo	500	0	43	0,003	0,010
E.glo_CAL	500	0	468	0,194	0,159
E.glo	800	90	432	0,182	0,142
E.glo_CAL	800	90	383	0,160	0,129

La procédure de calcination produit des échantillons microporeux avec des isothermes de type 1. Les quatre échantillons calcinés sont similaires avec une surface S_{BET} de l'ordre de 400 m².g⁻¹ et un volume poreux constitué à 80 % de micropores. Les résultats montrent une forte augmentation des valeurs

S_{BET} , V_{N_2} et V_{μ} des charbons Epi_500_0 et E.glo_500_0 après calcination. Pour les charbons Epi_800_90 et E.glo_800_90 aucun changement significatif n'est observé. Cela s'explique par le fait que la majorité des matières volatiles ont été dégagées lors de la pyrolyse.

L'analyse par DFT montre que si les isothermes ont des formes très proches. La distribution en taille des pores est similaire à celle observée pour Epi_800_90 et E.glo_800_90. Le charbon Epi_500_0_CAL ne comporte cependant pas les pores de taille centrée autour de 0,6 nm, qui sont présents dans les autres échantillons, sa distribution poreuse semble décalée d'environ 0,2 nm par rapport aux autres charbons étudiés. Dans tous les cas, les quatre échantillons sont tous ultra-microporeux puisque quasiment toute la porosité est dans le domaine de taille inférieure au nanomètre.

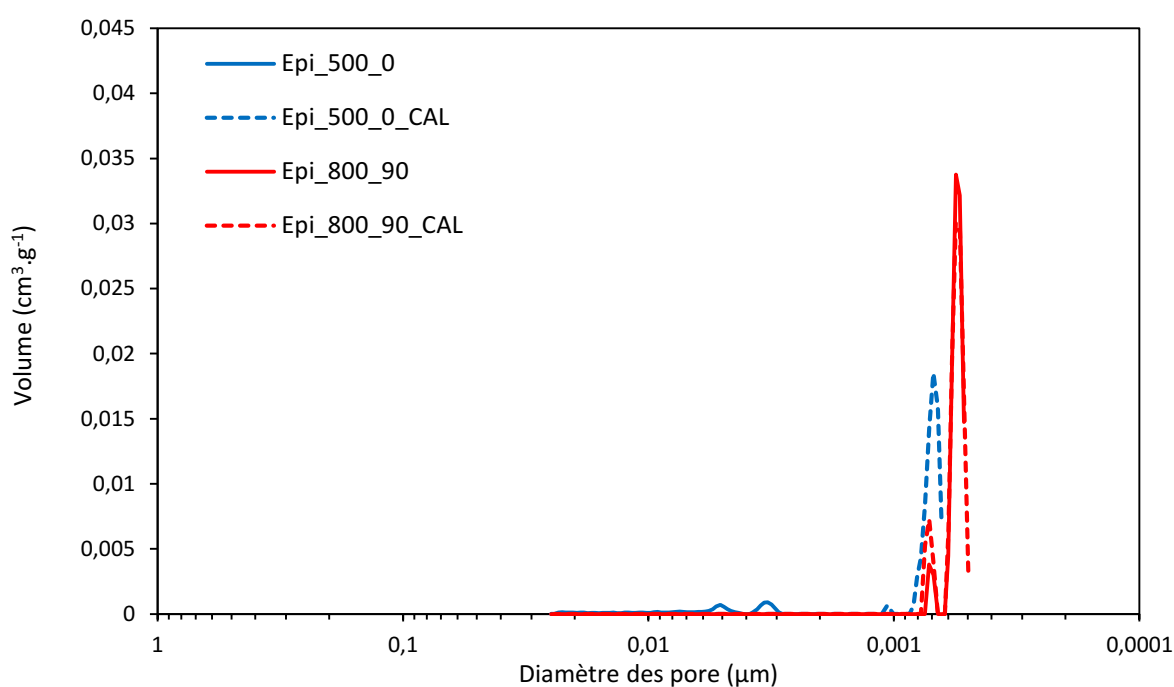


Figure IV.23 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'Epi avant et après calcination.

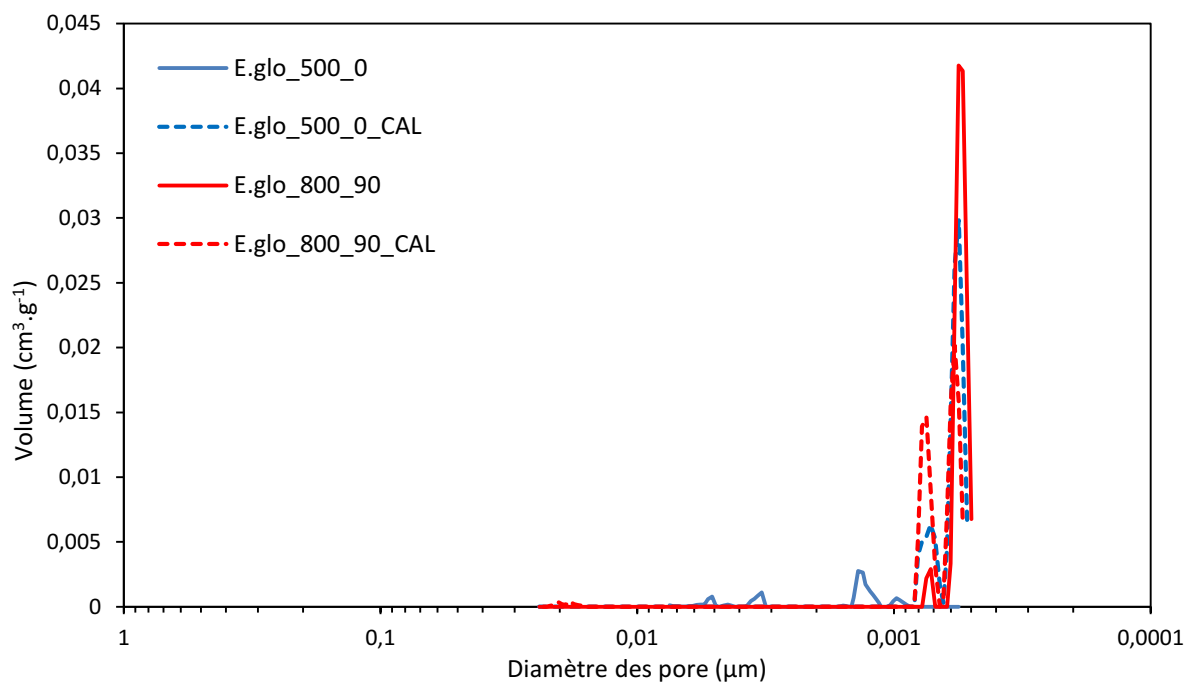


Figure IV.24 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N₂ pour les charbons d'E.glo avant et après calcination.

IV.4.1.b Evolution de la macroporosité des charbons avec la procédure de calcination

Les volumes poreux ainsi que la surface spécifique développée par la macro et mésoporosité S_{Hg} des charbons après calcination sont présentés Tableau IV.7. La distribution discrète en taille de la macroporosité pour des charbons avant et après calcination est présentée Figure IV.25 et Figure IV.26. Les courbes de distribution cumulées sont présentées en annexe E.

Tableau IV.7 : Résultats de porosimétrie au mercure des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.

Conditions de pyrolyse			Porosimétrie Hg			
MP	T (°C)	TS (min)	S_{HG} (m ² .g ⁻¹)	V_{Hg} (cm ³ .g ⁻¹)	$V_{1,\text{Hg}} < 12,5 \mu\text{m}$ (cm ³ .g ⁻¹)	$V_{2,\text{Hg}} > 12,5 \mu\text{m}$ (cm ³ .g ⁻¹)
Epi	Epi	0	40,7	3,16	2,07	1,09
Epi_CAL	500	0	55,6	4,08	2,94	1,14
Epi	800	90	61,9	3,91	3,43	0,49
Epi_CAL	800	90	47,2	3,85	2,95	0,90
E.glo	500	0	50,7	1,67	1,37	0,31
E.glo_CAL	500	0	78,7	1,58	1,39	0,19
E.glo	800	90	56,5	1,30	1,10	0,20
E.glo_CAL	800	90	66,7	1,49	1,27	0,21

Les volumes poreux et la surface déterminés par porosimétrie au mercure des charbons calcinés ne sont pas influencés par les conditions de pyrolyse initiales. Au vu de la confiance accordée à la précision des mesures de porosimétrie au mercure (section IV.1.2.c), il n'est pas possible de conclure sur une éventuelle modification de la surface développée par la macroporosité avec la procédure de calcination.

La procédure de calcination conduit à une distribution poreuse des charbons très proches pour les charbons d'une même essence. Les courbes de distribution poreuse indiquent une diminution du diamètre moyen des pores dans la gamme de diamètre 1-0,1 μm pour les deux charbons de bois. Ces résultats sont en accord avec ceux décrit à la section IV.1.2.c.

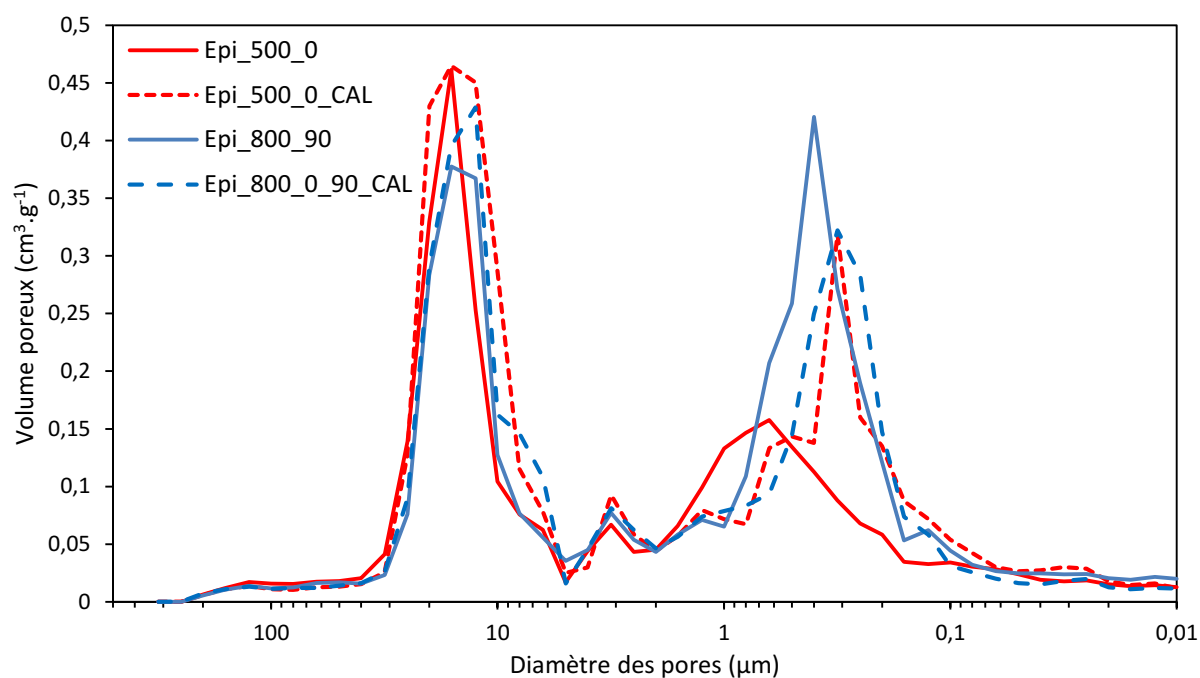


Figure IV.25 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'Epi avant et après calcination.

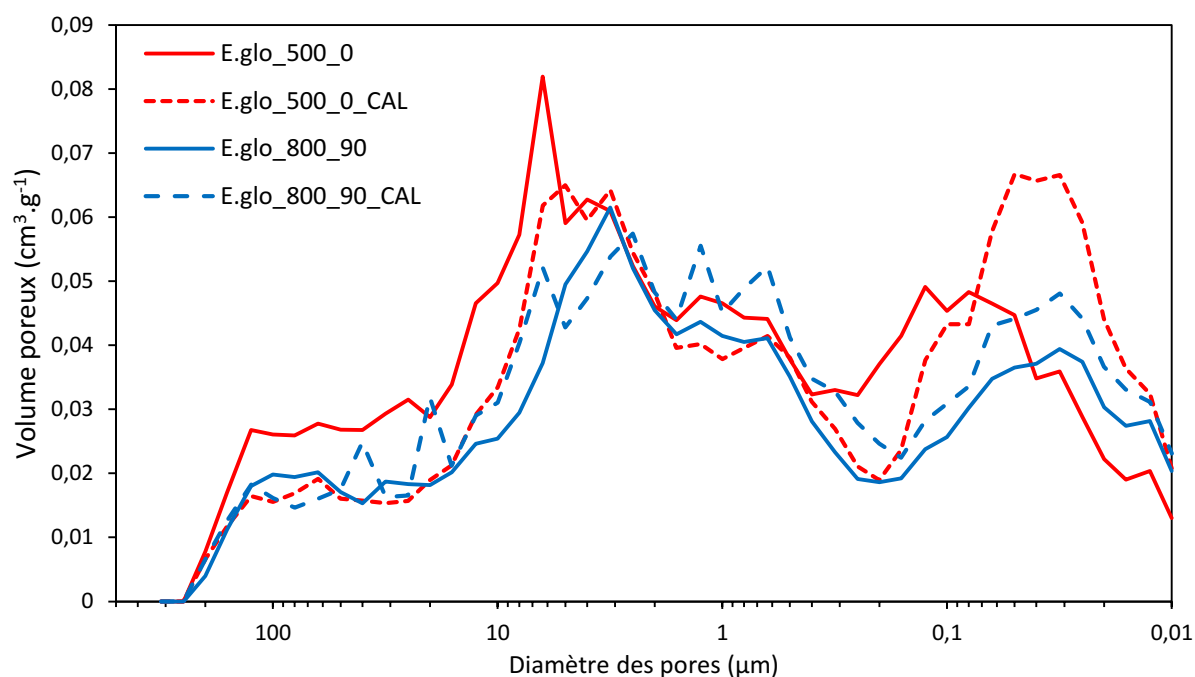


Figure IV.26 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'E.glo avant et après calcination.

IV.4.1.c Evolution de la structure des charbons avec la procédure de calcination

Les spectres Raman des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination sont présentés Figure IV.27 et Figure IV.28. A partir de ces spectres la FMHW du pic G et les rapports entre les aires des pics D et G I_D/I_G pour les charbons calcinés ont été calculés et sont présentés Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Résultats de spectrométrie Raman des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.

Conditions de pyrolyse			Spectrométrie Raman	
MP	T (°C)	TS (min)	I_D/I_G	FMHW (cm ⁻¹)
Epi	500	0	1,23	72,16
Epi_CAL	500	0	2,81	55,15
Epi	800	90	2,63	52,45
Epi_CAL	800	90	2,80	55,58
E.glo	500	0	0,87	75,18
E.glo_CAL	500	0	2,92	55,70
E.glo	800	90	2,52	51,94
E.glo_CAL	800	90	2,95	53,82

Les échantillons sont très similaires après calcination pour les deux essences de bois indépendamment des conditions initiales de pyrolyse. La calcination entraîne une augmentation du rapport I_D/I_G des échantillons Epi_500_0 et E.glo_500_0 à des valeurs situées entre 2,8 et 2,9, ce qui est révélateur d'un meilleur arrangement de la structure carbonée que les charbons initiaux. Pour les charbons Epi_800_90 et E.glo_800_90 une faible augmentation du rapport I_D/I_G est observée.

De même, les spectres obtenus après calcination sont très proches pour l'ensemble des échantillons. Le degré d'arrangement des charbons calcinés est très proche de celui des charbons d'Epi_800_90 et E.glo_800_90. L'arrangement de la structure carbonée des charbons produits dépend de la plus haute température atteinte par le matériau et non des conditions de pyrolyse initiales.

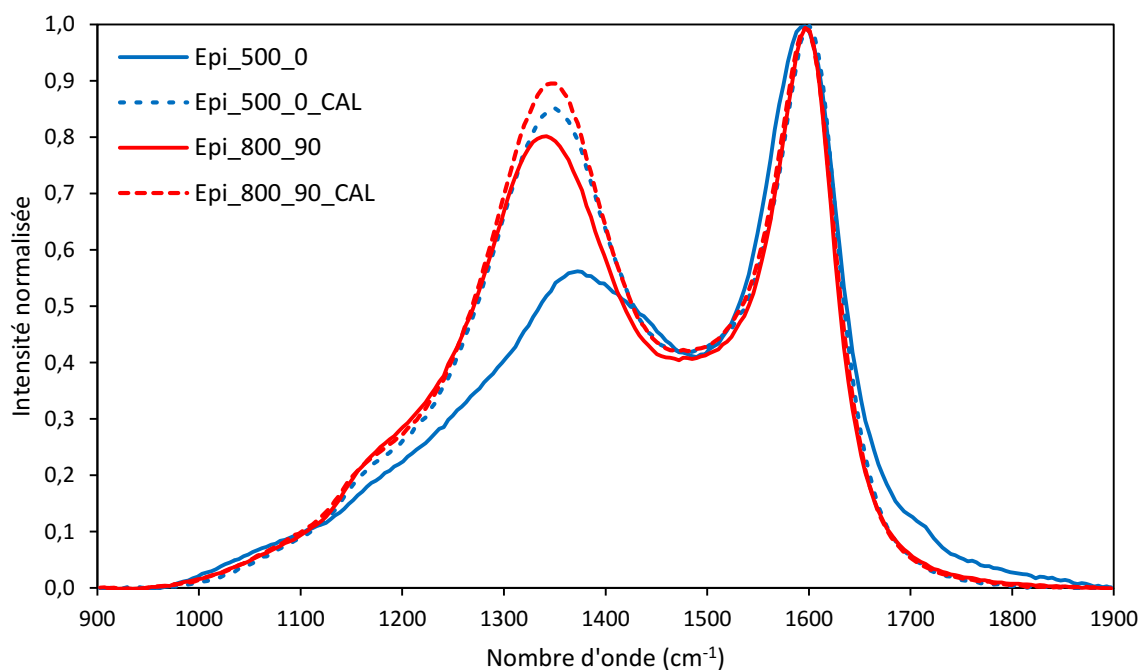


Figure IV.27 : Spectres Raman des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.

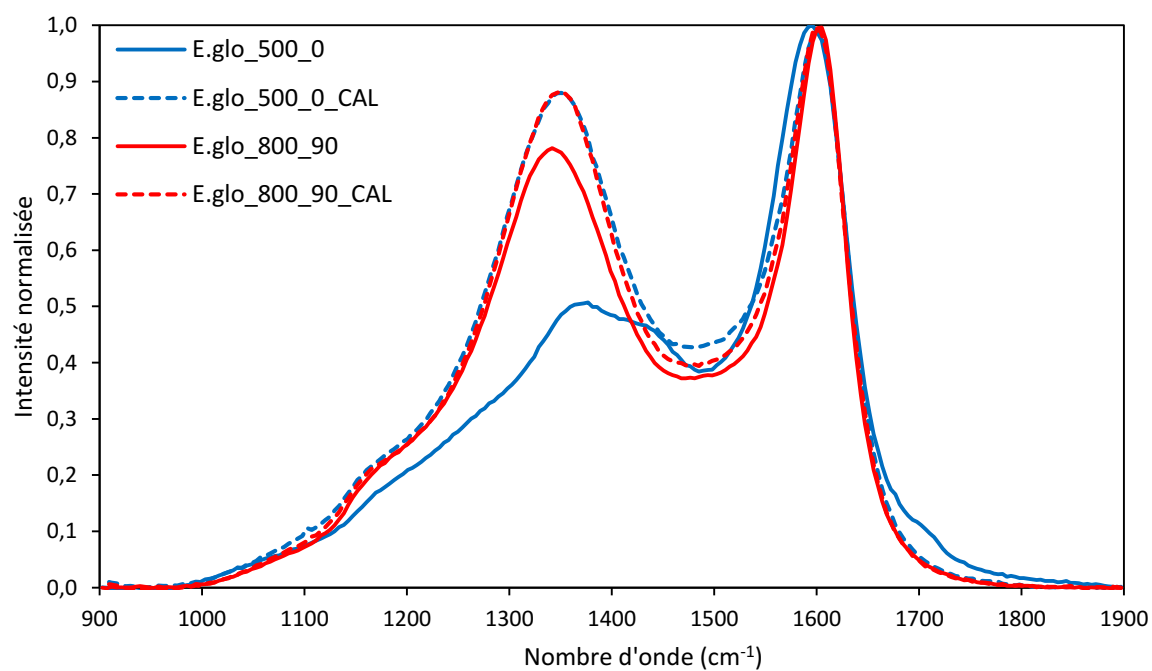


Figure IV.28 : Spectres Raman des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.

IV.4.2 Evolution de la réactivité au CO₂ des charbons avec la procédure de calcination

La réactivité des charbons calcinés a été mesurée par gazéification isotherme à 900 °C sous atmosphère à 100% de CO₂. Les évolutions des taux de conversion des charbons d'Epi et d'E.glo en fonction du temps avant et après calcination sont présentées respectivement sur les Figure IV.29 et Figure IV.30. Les réactivités moyennes sont présentées Tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Réactivité au CO₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.

Conditions de pyrolyse			Réactivité au CO ₂					
MP	T (°C)	TS (min)	R ₀₋₅₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)			R ₂₀₋₈₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)		
Epi	500	0	121	±	3	103	±	1
Epi_CAL	500	0	66	±	11	64	±	12
Epi	800	90	80	±	2	77	±	1
Epi_CAL	800	90	79	±	3	80	±	1
E.glo	500	0	44	±	0	33	±	1
E.glo_CAL	500	0	30	±	4	30	±	3
E.glo	800	90	30	±	0	29	±	1
E.glo_CAL	800	90	31	±	0	31	±	2

Après calcination, les charbons d'Epi restent plus réactifs que les charbons d'E.glo. En effet, les résultats à la section IV.1.2.c ont montré que la macroporosité était peu modifiée par la procédure de calcination, les charbons conservent globalement leur texture poreuse.

Les courbes mettent clairement en évidence une diminution de la réactivité des charbons préparés à 500 °C après calcination. Cette diminution est due à un meilleur arrangement de la structure carbonée des charbons comme montré par les résultats de la section IV.4.1.c. Il est à noter que les mesures de réactivité de l'échantillon Epi_500_0_CAL présentent une forte dispersion. Pour cet échantillon, la réactivité moyenne est beaucoup plus faible que les autres charbons d'Epi, mais avec un écart-moyen important (Tableau IV.9). Aucune influence de la procédure de calcination n'est observée sur la réactivité des charbons Epi_800_90 et E.glo_800_90.

Les charbons E.glo_800_90, E.glo_500_0_CAL et E.glo_800_90_CAL ont des profils de conversion et des réactivités moyennes très similaires. Cela s'explique par leur ratio I_b/I_g très proche, indiquant un arrangement de la structure carbonée similaire. Les mêmes conclusions peuvent être faites pour le charbon d'Epi, en considérant la forte dispersion sur les mesures de réactivité de l'échantillon Epi_500_0_CAL.

Influence des conditions de pyrolyse sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

Dans notre étude, la montée en température rapide des charbons homogénéise les réactivités des charbons d'une même essence.

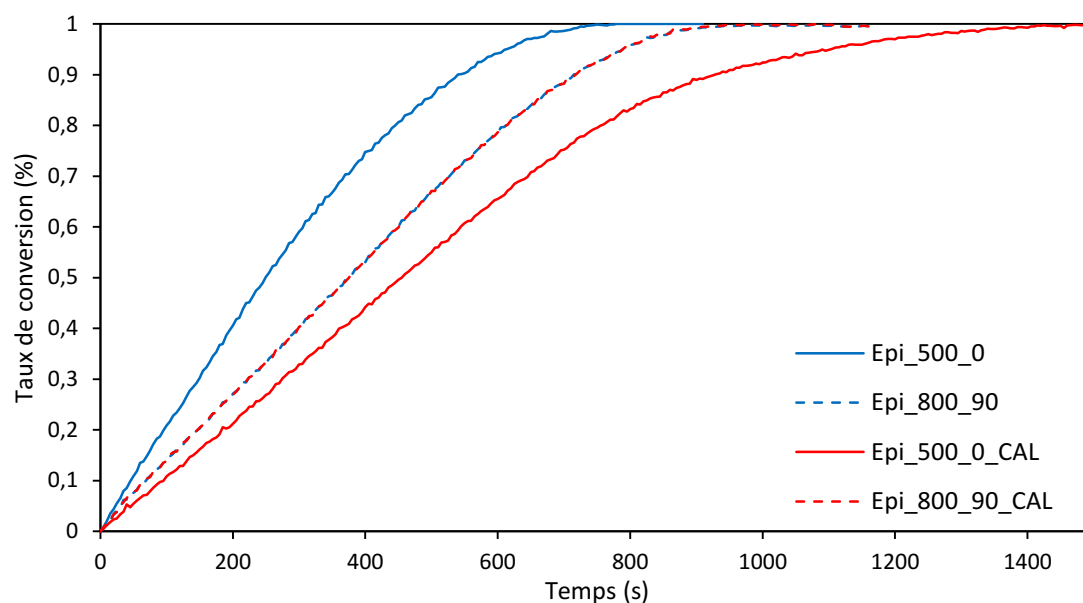


Figure IV.29 : Conversion du charbon d'Epi à 100 % de CO_2 à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG avant et après calcination.

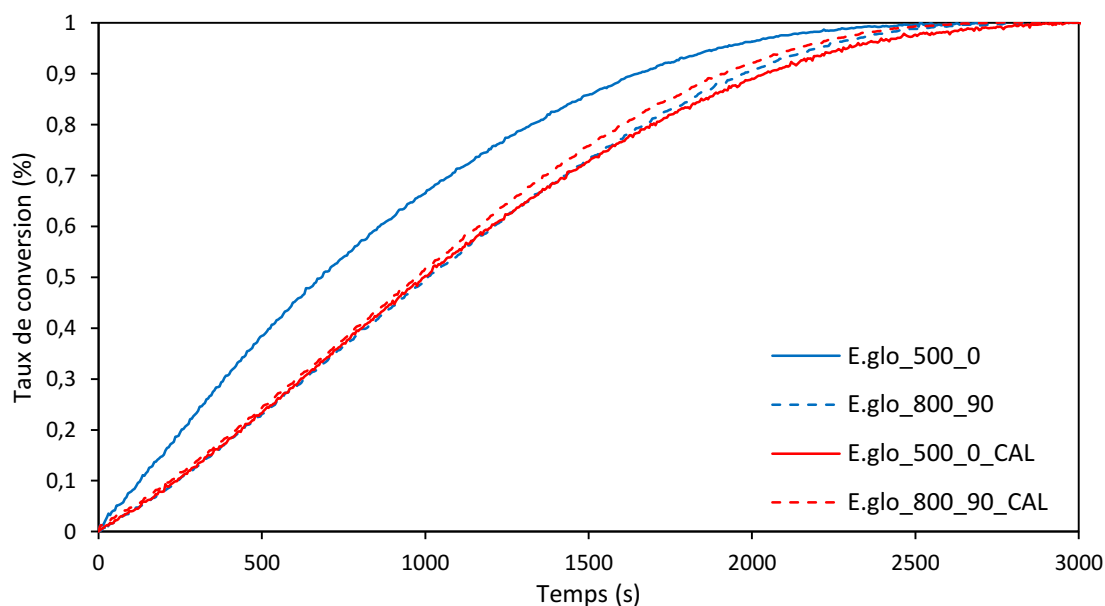


Figure IV.30 : Conversion du charbon d'E.glo à 100 % de CO_2 à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG avant et après calcination.

IV.5 Conclusion

Les résultats montrent que la nature de la matière première est le paramètre qui impacte le plus les propriétés comme agent réducteur (PAR) du charbon de bois.

La densité apparente du charbon produit dépend principalement de l'essence de bois considérée. Les bois denses produisent des charbons denses. Sur ce critère, E.glo est un meilleur choix qu'Epi pour la production de charbon réducteur, indépendamment des paramètres de pyrolyse. Une réduction de la densité apparente de 40 à 60 % a été observée pour les charbons de bois produits. Une valeur minimale de $0,25 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la densité apparente est généralement considérée nécessaire à un charbon réducteur pour la production du silicium [37]. Au vu de ce critère et de les résultats, une densité apparente de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'essence de bois parente semble être la condition minimale à la production de charbons réducteurs. Une augmentation de la température de pyrolyse et, dans une moindre mesure, du temps de séjour, entraîne une faible augmentation de la densité des charbons. Cette augmentation n'est cependant pas suffisante pour atténuer les différences de nature de la matière première.

Le charbon le plus dense (E.glo) présente une résistance à la compression et à la friabilité inférieure au charbon le moins dense (Epi), à l'inverse de ce que l'on rencontre généralement dans la littérature [20,72,82,90]. Cette résistance mécanique plus faible est liée à la densité apparente plus élevée du charbon d'E.glo. La structure plus compacte du charbon empêche l'échappement des matières volatiles lors de la pyrolyse, ce qui provoque de larges fissures sur le charbon. La résistance à la compression et à la friabilité des charbons augmente linéairement avec la température finale de pyrolyse. Les résultats montrent une forte corrélation entre la densité vraie, et par là le degré d'arrangement de la structure carbonée, et la résistance à la compression et à la friabilité. Cela semble indiquer que la résistance à la compression en lit et la friabilité du charbon obéissent à un mécanisme commun. Ainsi, le réarrangement des atomes de carbone forme une structure plus résistante et plus dense, ce qui produit un matériau avec une meilleure résistance mécanique. Par conséquent, la pyrolyse à haute température est favorable à la production de charbon réducteur de haute stabilité mécanique et le charbon d'Epi est un meilleur choix que le charbon d'E.glo, si l'on se base sur ce critère. En somme, la densité vraie des charbons de bois est un bon indicateur du comportement mécanique du charbon d'une espèce donnée produite pour différents paramètres de pyrolyse.

Le charbon d'Epi est plus réactif que le charbon d'E.glo, quelles que soient les conditions de pyrolyse, en raison de sa porosité plus élevée, notamment au niveau des pores de taille micrométrique. Cette distribution poreuse dépend de la structure cellulaire du bois, et n'est que faiblement impactée par

les paramètres de pyrolyse. La quantité de pores de grands diamètres présents dans les charbons d'Epi offrent une meilleure accessibilité au gaz réactif à l'intérieur de la particule. L'augmentation de la température de pyrolyse et du temps de séjour provoque une diminution de la réactivité des charbons de bois. Cette diminution s'explique par un meilleur arrangement de la structure carbonée des charbons. Le charbon se transforme en un matériau polycyclique contenant de larges structures aromatiques, ce qui entraîne une réduction des sites actifs pour les réactions de gazéification. Il est à noter que la réactivité au CO_2 évaluée ici est supposée en relation avec la réactivité au SiO .

La densité apparente, la résistance mécanique et la réactivité des charbons dépendent principalement de l'essence de bois utilisée. Cependant, il est possible de tirer des conclusions générales concernant les paramètres de pyrolyses pour la production d'un charbon de bois réducteur de qualité. Une température de pyrolyse élevée implique une augmentation de la densité apparente du charbon et de la résistance mécanique, et une diminution de sa réactivité. Une augmentation du temps de séjour du charbon a les mêmes effets qu'une hausse de la température de pyrolyse – bien que dans une moindre mesure – sur la réactivité et la densité apparente. Toutefois elle n'affecte la résistance mécanique du charbon. Néanmoins, les différences de réactivité observées après une hausse de la température sont faibles en regard de celles qui existent entre les charbons issus des deux bois. Il semble donc raisonnable de privilégier la production de charbon à haute température (600 -700 °C) afin de maximiser sa densité et sa résistance mécanique. En effet, la résistance mécanique est liée à l'arrangement de la structure carbonée des charbons. Cet arrangement augmente fortement après 650 °C (section IV.1.3).

La procédure de calcination modifie la structure carbonée des réducteurs, celle-ci est proche de celle observée pour les charbons Epi_800_90 et E.glo_800_90. La texture macroporeuse des charbons étant peut modifiée, ceux-ci conserve les différences de réactivité observées entre les deux essences. Si la procédure de calcination est considérée comme similaire à la montée en température au sommet de la charge des fours, il faut alors conclure que cette dernière, homogénéise les réactivités des charbons d'une même essence qu'elles que soient leurs conditions de production. La réactivité des charbons dans le procédé ne peut pas être contrôlée par les conditions de pyrolyse. Les conditions de pyrolyse pour la production d'un charbon de bois réducteur ne doivent être choisies en considérant leur influence sur la réactivité de ce dernier.

Le rendement en carbone fixe n'étant pas influencé par les paramètres de pyrolyse et comme il est industriellement préférable de travailler avec des temps de séjour courts, une température finale de pyrolyse comprise entre 600 - 700 °C est la plus indiquée pour l'obtention d'un produit hautement carboné ($C_{\text{fixe}} > 90 \%$). Une température de pyrolyse élevée permet la production d'un charbon de bois avec une meilleure résistance mécanique, notamment après 650 °C. Une température de pyrolyse de 700 °C sans temps de séjour semble donc adéquate à la production d'un charbon de bois réducteur.

Chapitre V

Influence de la matière première sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

Chapitre V Influence de la matière première sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

L'objectif de ce chapitre est d'étudier comment la nature de la matière première influence les Propriétés comme Agent Réducteur (PAR) et de sélectionner les meilleures essences de bois pour cette application.

Des charbons ont été produits à partir de six essences de bois, le *Picea abies* (Epi) et l'*Eucalyptus globulus* (E.glo), le *Pinus elliottii* (Pin), l'*Acacia mearnsii* (Aca), l'*Eucalyptus grandis* (E.gra) et une essence croisée d'*Eucalyptus grandis* et d'*Eucalyptus camaldulensis* (E.gxc) dans les conditions de pyrolyse optimales déterminées au chapitre 4, soit une température finale de pyrolyse de 700 °C sans temps de séjour à la température finale. Les essences de bois ont été sélectionnées avec des densités très différentes et sont des candidates potentielles pour une utilisation par Ferroglobe.

Les charbons ont été caractérisés selon leurs rendements massiques, leurs compositions, leur morphologie, leurs densités, leur texture macroporeuse, leur résistance mécanique et leur réactivité au CO₂. Les résultats du chapitre précédent ont mis en avant que le degré d'arrangement de la structure carbonée, la texture microporeuse et la surface spécifique étaient indépendants de la nature de l'essence de bois et ne dépendaient que des conditions de pyrolyse. Ces caractéristiques n'ont donc pas été étudiées ici.

V.1 Caractérisation des essences de bois

Les analyses immédiates, élémentaires et la composition moléculaire des six essences de bois (les 2 étudiées au chapitre précédent et les 4 supplémentaires) utilisées dans cette étude sont présentées Tableau V.1.

Les taux de carbone fixe se situent entre 11,3 % pour le Pin, et 18,0 % pour E.gxc. La teneur en cendres est faible (< 0,5 %) pour l'ensemble des bois. La composition des cendres est discutée plus tard dans cette section.

Aucune différence significative n'est observée quant à la composition élémentaire des bois étudiés.

Les extractibles représentent entre 1 et 5 % de la masse de Epi, E.glo, Pin et E.gra ; pour Aca et E.gxc les teneurs sont plus élevées, respectivement 7,6 et 13, %. En ce qui concerne la composition moléculaire, les teneurs en lignine sont comprises entre 21,3 à 32,7 %, avec la classification suivante en fonction de la teneur en lignine croissante : E.gra < E.glo < Aca < Pin < E.gxc < Epi.

Tableau V.1 : Analyses immédiates, élémentaires et composition moléculaire des matières premières.

<u>Analyses</u>		<u>E.gra</u>	<u>E.glo</u>	<u>Aca</u>	<u>Pin</u>	<u>E.gxc</u>	<u>Epi</u>
Analyses immédiates (% m)	Humidité ^a	13,8	7,9	13,8	19,8	15,2	9,3
	C _{fixe} ^{b, c}	11,3	15,4	15,6	13,7	18,0	13,6
	MV ^b	88,4	84,5	84,1	86,2	81,8	86,2
	Cendres ^b	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2
Analyses élémentaires ^b (% m)	C	43,5	45,6	43,9	41,2	43,4	46,5
	H	6,6	6,3	6,5	6,9	6,4	6,5
	N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	O ^c	49,4	47,9	49,2	51,6	49,9	46,7
Constituants ^b (% m)	Extractibles	1,2	4,2	7,55	2,4	13,7	3,3
		± 0,1	± 1,0	± 0,3	± 0,3	± 0,2	± 0,2
	Holocellulose ^{c, d}	78,3	75,1	74,0	70,4	67,6	67,1
	Lignine ^d	21,3	24,8	25,7	29,4	32,3	32,7
		± 2,3	± 1,8	± 1,7	± 0,2	± 1,0	± 2,6

^a sur brut ; ^b base sèche ; ^c par différence ; ^d sur bois extrait

Les compositions des cendres des six essences étudiées sont présentées Tableau V.2. Pour rappel, de faibles teneurs en cendres sont recherchées dans le cadre de l'utilisation du charbon de bois pour la production du silicium, et les éléments tels que Fe, Al, Ti, Mn, Ca, Mg, B et P sont considérés comme des impuretés [22,133] et doivent donc être évités pour ne pas les retrouver dans le silicium en fin de procédé. Les teneurs en Al, B, Fe, P et Ti sont très faibles pour l'ensemble des bois. E.glo présente les teneurs en Ca et Mg les plus faibles, alors qu'Epi possède la teneur en Mn la plus faible.

Tableau V.2 : Composition en éléments minéraux des cendres des matières premières.

<u>Eléments (ppm)</u>	<u>Epi</u>	<u>E.glo</u>	<u>Pin</u>	<u>E.gra</u>	<u>Aca</u>	<u>E.gxc</u>
Al	7	< 5	27	8	< 5	< 5
B	< 2	4	< 2	3	< 2	3
Ca	800	190	622	1148	785	1098
Fe	13	14	17	9	5	7
K	302	193	530	698	577	602
Mg	71	108	182	238	240	157
Mn	60	6	36	10	55	24
Na	< 5	50	36	47	72	65
P	< 5	< 5	96	30	18	36
Ti	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

Les densités et porosités des bois sont donnés Tableau V.3. Les essences de bois sont présentées en fonction de leur densité apparente croissante. Les densités vraies sont similaires pour l'ensemble des

Influence de la matière première sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

biomasses, proches de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$. La porosité des bois croît avec l'augmentation de leur densité apparente, de 38,6 % pour l'E.glo à 77,0 % pour le Pin.

Tableau V.3 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} , et porosité ϵ des matières premières.

MP	$\rho_{app} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho_{vraie} (\text{g.cm}^{-3})$	$\epsilon (\%)$
Pin	$0,332 \pm 0,050$	1,44	77,0
Epi	$0,405 \pm 0,022$	1,44	71,8
E.gra	$0,500 \pm 0,075$	1,44	65,2
Aca	$0,642 \pm 0,091$	1,44	55,4
E.gxc	$0,764 \pm 0,040$	1,45	38,6
E.glo	$0,891 \pm 0,087$	1,45	47,2

V.2 Influence de la matière première sur les rendements massiques et la composition du charbon

Dans cette section est présentée l'étude de l'influence de la nature de la matière première sur les rendements massiques et la composition des charbons produits à la température finale de 700°C sans temps de séjour.

Le Tableau V.4 présente les rendements en charbon et carbone fixe ainsi que les résultats des analyses immédiates et élémentaires des charbons de bois produits pour les six essences de bois. Les valeurs des rendements et les résultats d'analyses chimiques sont la moyenne de deux essais de carbonisation. Les résultats sont présentés en fonction du rendement en carbone fixe croissant.

Tableau V.4 : Rendements, analyses immédiates et élémentaires des charbons produits.

MP	$Y_{char} (\%)$	$Y_{fixe} (\%)$	Analyses immédiates (%) ^a			Analyses élémentaires (%) ^a			
			C_{fixe}^b	MV	Cendres	C	H	N	O ^b
Aca	25,9	23,8	91,9	7,1	1,0	93,0	1,9	0,6	3,5
E.gra	27,4	24,6	89,5	7,6	2,9	90,8	1,9	0,3	4,2
Epi	26,4	24,9	94,3	4,7	1,0	93,3	2,0	0,2	3,5
Pin	27,2	25,5	93,3	6,7	1,2	93,1	2,0	0,4	3,5
E.glo	29,5	28,0	94,8	4,7	0,5	94,1	1,9	0,3	3,2
E.gxc	29,9	28,4	94,9	4,6	0,5	94,1	1,9	0,2	3,2

^a base sèche ; ^b par différence

Les rendements en charbon obtenus varient de 25,9 à 29,9 % et la classification par ordre croissant de rendement en charbon est la suivante : Aca < Epi < Pin < E.gra < E.glo < E.gxc.

Tout comme observé au chapitre 3, il apparaît que contrairement à ce qu'il est souvent admis, aucun lien ne peut être établi entre le taux de lignine et le rendement en charbon pour les différentes essences. Le taux de lignine du bois n'est donc un bon indicateur du rendement en charbon dans ces conditions de pyrolyse.

La Figure V.1 présente le rendement en charbon des différentes essences en fonction de leur densité apparente. Nous pouvons observer deux groupes distincts, le premier constitué de Pin, Epi, E.gra et Aca et le deuxième constitué d'E.gxc et E.glo. Les essences du deuxième groupe présentent un rendement en charbon et une densité apparente plus élevés. Le rendement en charbon plus élevé de ces essences est très certainement lié à leur densité plus élevée qui favorise les réactions de formation de carbone secondaire [67,76]. Il n'existe cependant pas de relation directe entre la densité apparente du bois et le rendement en charbon. En effet, pour les charbons du premier groupe aucune tendance n'est observée.

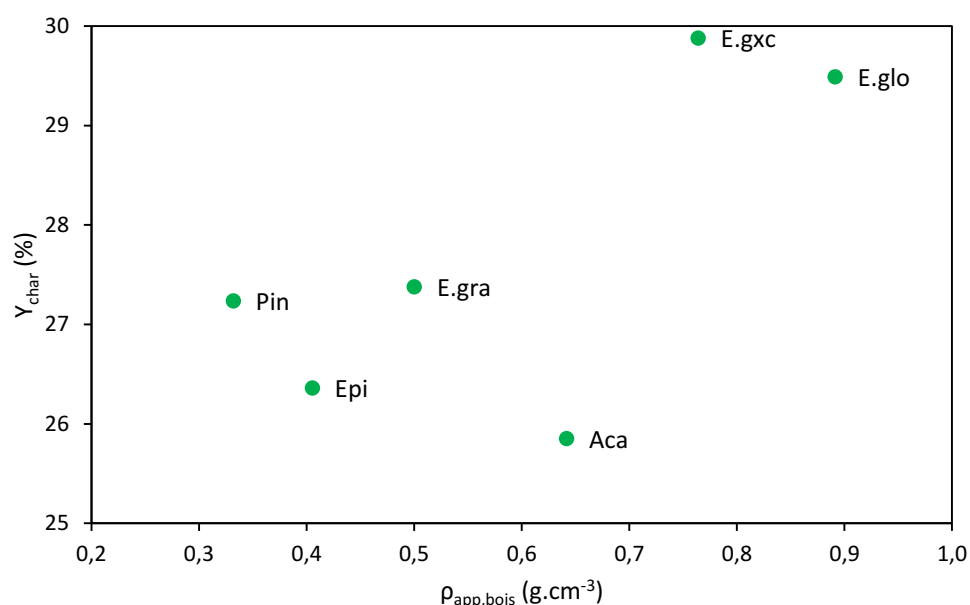


Figure V.1 : Rendement en charbons en fonction de la densité apparente du bois précurseur.

Les taux de carbone fixe varient de 89,5 % à 94,8 %, pour une température finale de pyrolyse de 700 °C. Ici, la composition des charbons dépend du bois d'origine. Les essences possédant les taux de carbone fixe les plus bas ont globalement produit des charbons possédant des taux de carbone fixe bas.

La classification croissante des charbons selon le rendement en carbone fixe est la suivante : Aca < E.gra < Epi < Pin < E.glo < E.gxc. Cette classification est quasiment similaire à celle observée pour le

rendement en charbon, excepté pour le charbon d'E.gra, qui présente un rendement en carbone fixe plus bas du fait de son faible taux initial de carbone fixe.

Selon **le critère du rendement en carbone fixe**, E.glo et E.gxc sont les meilleurs choix pour la production de charbon, avec des valeurs dépassant 28 %. Sur **le critère de leur composition**, E.glo et E.gxc serait les bois les plus pertinents en raison de leurs faibles teneurs en impuretés.

V.3 Influence de la matière première sur les densités et la texture macroporeuse du charbon

Les densités apparentes et vraies des charbons de bois et leur porosité sont présentées dans cette section. La texture macroporeuse du charbon déterminé par porosimétrie au mercure est également discutée, les résultats du chapitre 4 ayant montré sa prépondérance dans la réactivité des charbons.

V.3.1 Densité apparente, densité vraie et porosité des charbons

Les densités apparentes ρ_{app} , densités vraies ρ_{vraie} et les porosités ϵ des charbons produits à partir des différentes essences sont présentées Tableau V.5. Les résultats sont classés selon les densités apparentes croissantes des charbons.

Tableau V.5 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} et porosité ϵ des charbons.

MP	$\rho_{app} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$				$\rho_{vraie} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\epsilon \text{ (%)}$
	Min	Max	Moyenne	Ecart-type		
Epi	0,180	0,311	0,224	0,037	1,59	85,9
Pin	0,177	0,286	0,232	0,030	1,61	85,6
E.gra	0,198	0,415	0,287	0,058	1,62	82,2
Aca	0,274	0,481	0,380	0,058	1,62	76,5
E.glo	0,318	0,494	0,386	0,054	1,62	76,1
E.gxc	0,369	0,472	0,424	0,031	1,61	73,7

La large dispersion observée quant aux densités apparentes des charbons d'une même essence est liée à l'hétérogénéité du bois ainsi qu'au fait que les pièces de bois ont été collectées sur des arbres différents. Les valeurs dans le Tableau V.5 sont données avec leur écart-type et les valeurs maximales et minimales. En accord avec les résultats présentés au chapitre 4, ces données confirment que la densité des charbons de bois est corrélée à celle du bois d'origine (Figure V.2). Les densités des

charbons obtenus sont inférieures à celles du bois de départ de 60% pour l'E.glo, de 30 % pour le Pin et d'environ 40 à 45 % pour les autres essences.

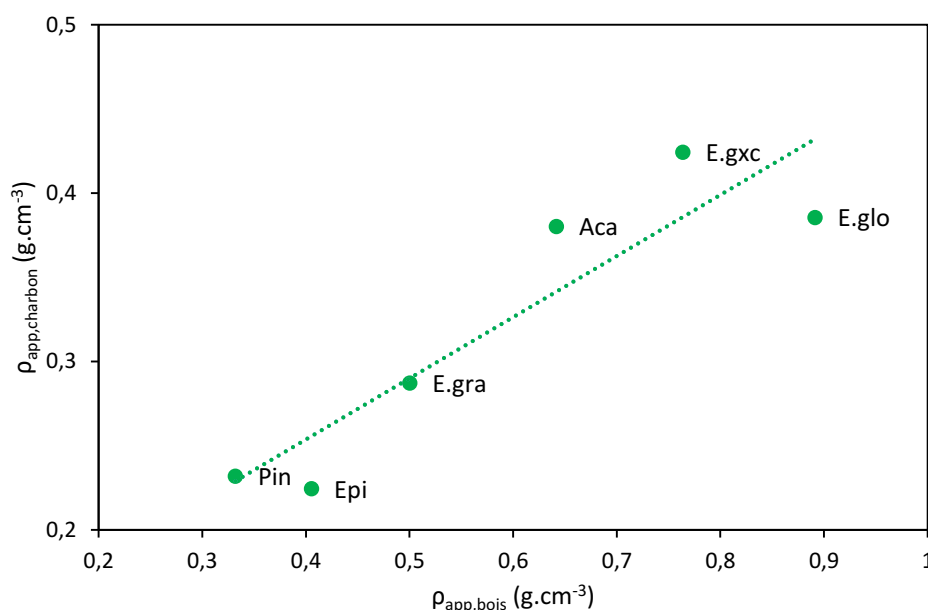


Figure V.2 : Densité apparente des charbons de bois en fonction de la densité apparente du bois précurseur.

La densité vraie de tous les charbons, d'environ $1,6 g.cm^{-3}$ (avec des écarts maximaux observés entre deux manipulations de $0,02 g.cm^{-3}$), est indépendante de l'essence considérée.

Les différents charbons ayant des densités vraies similaires, la porosité ne dépend donc que de la densité apparente des charbons. La classification des charbons selon leur porosité croissante est donc l'inverse de celle obtenue pour la densité apparente, avec des valeurs allant de 73,7 et 85,9 %. Les différences de porosité s'expliquent par la différence de forme et de distribution des composants cellulaires des essences parentes [56,138].

Selon **le critère de la densité apparente**, E.glo et E.gxc sont les meilleurs pour la production de charbon réducteur. Si une valeur minimale de $250 kg.m^{-3}$ pour la densité apparente est considérée comme nécessaire à un charbon réducteur pour la production de silicium [37], les charbons d'E.gra, d'Aca et d'E.gxc sont aussi de bons candidats pour une utilisation dans les fours de réduction.

V.3.2 Texture macroporeuse des charbons

La distribution des macro- et mésopores compris entre $0,01$ et $200 \mu m$ des charbons a été étudiée par porosimétrie au mercure. Les courbes de distributions discrètes en taille de la macroporosité pour les

charbons d'E.gra, d'E.glo et d'E.gxc sont présentées Figure V.3 et celles des charbons d'Epi, Pin et Aca sont présentées Figure V.4. Les courbes de distribution cumulées sont présentées en annexe E. Les résultats de porosimétrie au mercure S_{Hg} , V_{Hg} , $V_{1,Hg}$ et $V_{2,Hg}$, comme présentés au chapitre 2 et conformément aux critères utilisés par Ferroglobe, sont donnés Tableau V.6.

Les courbes de distribution discrète de porosité des échantillons présentent des pics qui sont des artefacts de la mesure. Ces pics sont attribués à l'enfoncement des parois de certains pores sous l'effet de la pression, ce qui augmente artificiellement le volume mesuré localement [119]. Les courbes présentées étant la moyenne de 3 essais, ce phénomène précédemment décrit est donc atténué, cependant, il introduit une certaine incertitude sur les valeurs de porosimétrie au mercure données Tableau V.6

Les charbons provenant d'Epi, E.glo, E.gra et E.gxc présentent des distributions poreuses bi-modales, avec des pics de porosité centrés respectivement à 16 et 0,5 μm , 3,15 et 0,05 μm , 4 et 0,1 μm et 1,6 et 0,025 μm . Les charbons issus d'Aca et Pin présentent des distributions poreuses uni-modales, avec un pic de porosité centré respectivement à 0, 315 et 8 μm .

Les pics de porosité des charbons issus des essences résineuses (Epi et Pin) sont situés dans des gammes de pores de plus grand diamètre que ceux des essences feuillues (Aca, E.gra, E.gxc, E.glo). Nous pouvons également observer que les charbons provenant d'essences résineuses possèdent un volume poreux plus important que les charbons de bois feuillus. Il est à noter que les charbons d'Aca développent un volume poreux deux fois plus important entre 0,1 et 1 μm que celui observé chez les autres essences feuillues. Ces pics de porosité résultent de la proportion et la distribution des vaisseaux et trachéides, fibres et cellules constituant la matière première [54,56,140].

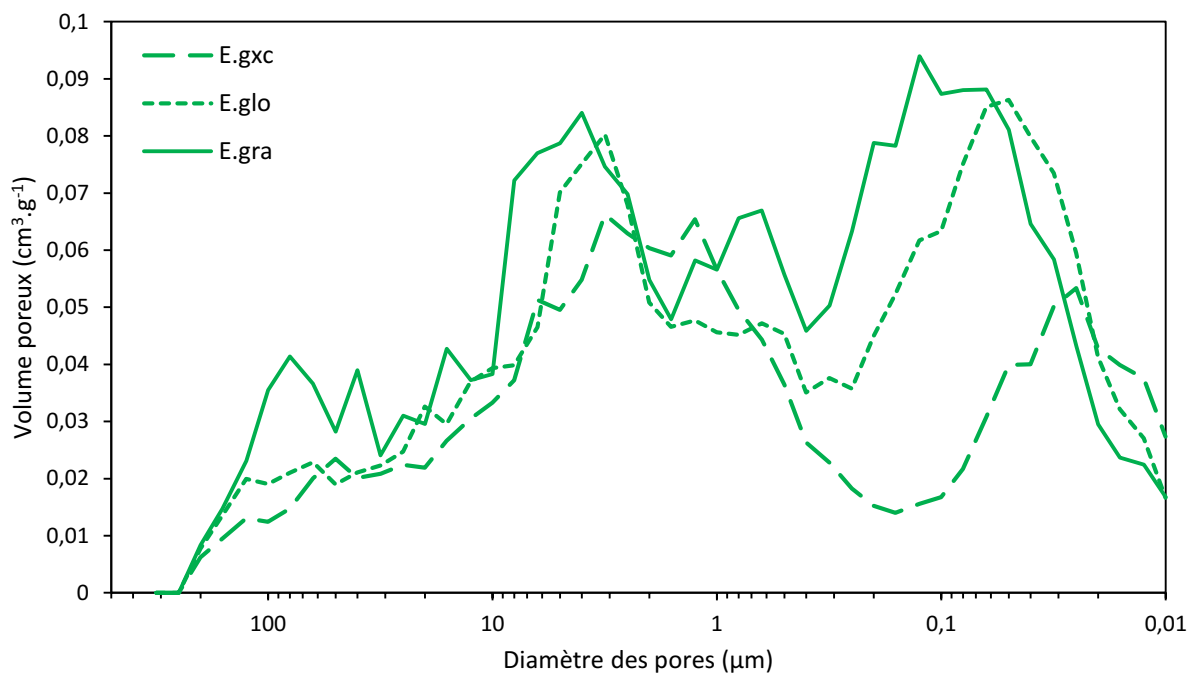


Figure V.3 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'E.gra, d'E.glo et d'E.gxc déterminée par porosimétrie mercure.

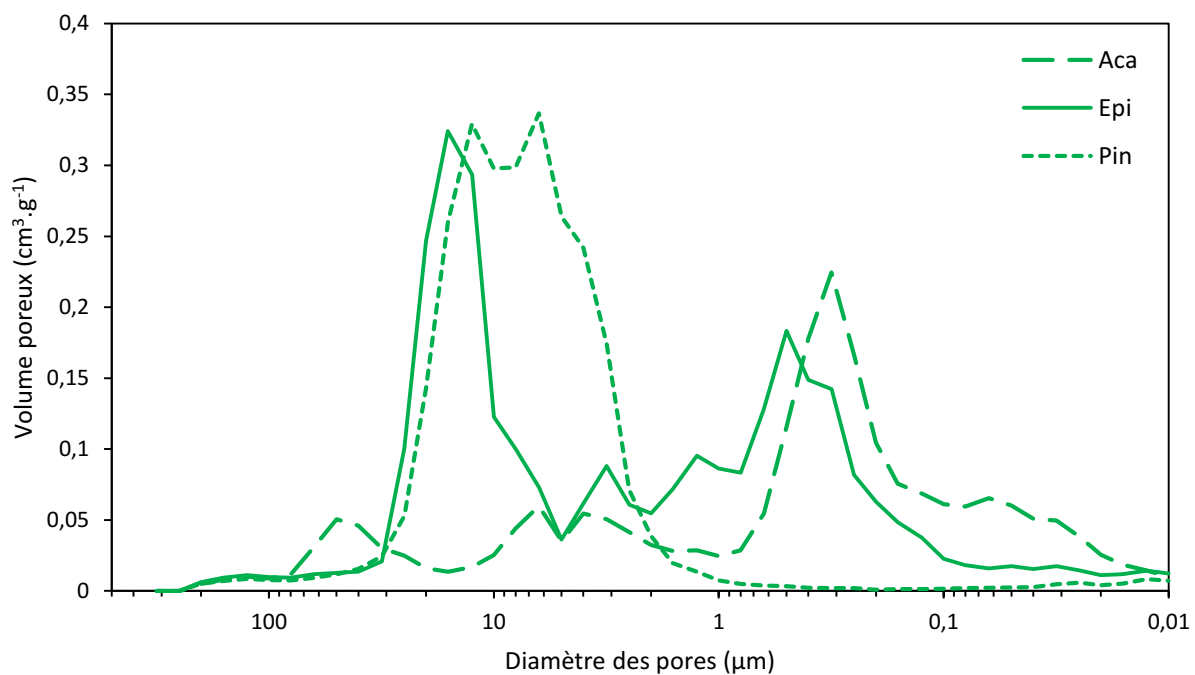


Figure V.4 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'Epi, d'Aca et Pin déterminée par porosimétrie mercure.

Influence de la matière première sur les Propriétés comme Agent Réducteur du charbon de bois

Les résultants du Tableau V.6 sont présentés en fonction du volume poreux V_{Hg} croissant des charbons. La classification des charbons en fonction de leur volume poreux $V_{1,Hg}$ et $V_{2,Hg}$ est similaire à celle obtenue en fonction du volume V_{Hg} . Comme observé avec les courbes de distribution poreuse, les charbons issus d'essences résineuses présentent les volumes poreux V_{Hg} les plus élevés. Les volumes poreux les plus faibles sont obtenus pour les essences issues de bois très denses (E.glo et E.gxc).

Les surfaces S_{Hg} les plus élevées sont obtenues pour les charbons possédant les volumes poreux V_{Hg} les plus faibles. Cela est dû au fait que dans notre étude les charbons possédant les volumes poreux les plus faibles sont également ceux qui développent les pores de plus petites tailles ($< 0,1 \mu m$). Ces pores de petites tailles génèrent une plus grande surface que les pores de plus grandes tailles. Il convient de rappeler que nous ne pouvons accorder qu'une confiance relative aux résultats de surface S_{Hg} comme expliqué au chapitre 4.

Tableau V.6 : Résultats de porosimétrie au mercure entre 200 et $0,01 \mu m$ des charbons produits.

MP	Porosimétrie au mercure			
	$V_{Hg} (cm^3.g^{-1})$	$V_{1,Hg} < 12,5 \mu m (cm^3.g^{-1})$	$V_{2,Hg} > 12,5 \mu m (cm^3.g^{-1})$	$S_{HG} (m^2.g^{-1})$
E.gxc	1,48	1,27	0,21	71,2
E.glo	1,95	1,69	0,25	84,5
Aca	2,17	1,91	0,26	65,8
E.gra	2,31	1,95	0,35	77,5
Pin	2,72	2,26	0,46	11,9
Epi	3,01	2,23	0,78	37,6

V.4 Influence de la matière première sur la résistance mécanique et la morphologie du charbon

Les deux tests développés ont été appliqués pour évaluer la tenue mécanique des charbons. Le test de résistance à la compression permet d'évaluer la capacité d'un lit de charbon à supporter les contraintes mécaniques pendant le transport et la manutention, ainsi que les très fortes contraintes existantes dans la charge du four [82]. Le test de friabilité évalue la capacité du charbon à produire de fines particules en raison de l'action combinée de l'abrasion, des chocs et de la chute, en particulier pendant la manutention et le transport [3].

V.4.1 Morphologie des charbons

Le taux de retrait dans la direction longitudinale du bois, δ_L , a été mesuré pour l'ensemble des charbons produits. Les résultats sont présentés Tableau V.7 en fonction du taux de retrait croissant. Les charbons

étaient fortement déformés dans les directions radiales et tangentielles, il n'a pas été possible de mesurer précisément les pourcentages de retrait dans ces directions.

Tableau V.7 : Pourcentage de retrait dans la direction longitudinale des charbons.

<u>MP</u>	<u>δ_L (%)</u>
E.gxc	13,8
E.glo	16,7
Aca	17,5
E.gra	18,6
Pin	19,9
Epi	21,8

Les charbons d'E.gxc et d'E.glo présentent les taux de retrait les plus faibles, respectivement 13,8 et 16,7 %, alors que les charbons de Pin et d'Epi présentent les taux de retrait les plus élevés, respectivement 19,9 et 21,8 %. Logiquement, les charbons issus des bois denses sont moins soumis retrait que ceux provenant de bois à densités plus faibles.

Des photographies des charbons d'Epi, d'E.glo, de Pin, d'E.gra, d'Aca, et d'E.gxc sont présentées Figure V.5. D'après leurs aspects, il est possible de distinguer trois groupes de charbons. D'abord un premier groupe comprenant les charbons d'Epi et de Pin, qui conservent une forme assez régulière sans défaut majeur. Ensuite, un deuxième groupe constitué des charbons d'E.gra et d'Aca, qui présentent de petites fissures peu profondes ainsi que des fissures quasi-traversantes qui n'impactent pas la cohésion du charbon. Enfin, un troisième groupe comprenant les charbons d'E.glo et E.gxc, qui présentent de larges fractures fragilisant le charbon et entraînant sa division.

Comme discuté au chapitre 4, cette différence de comportement entre les charbons s'explique par la différence de densité et porosité du bois d'origine. Le dégagement des matières volatiles lors de la pyrolyse des bois très denses comme E.glo et E.gxc provoque de fortes tensions mécaniques au sein de la pièce de bois qui finit par se fissurer. Les charbons issus d'essences résineuses sont moins denses, ont une structure cellulaire plus simple, moins organisée et moins compacte que celle des essences feuillues. La structure cellulaire des essences résineuses est également plus uniforme que celle des essences feuillues, ce qui facilite probablement le dégagement des matières volatiles.

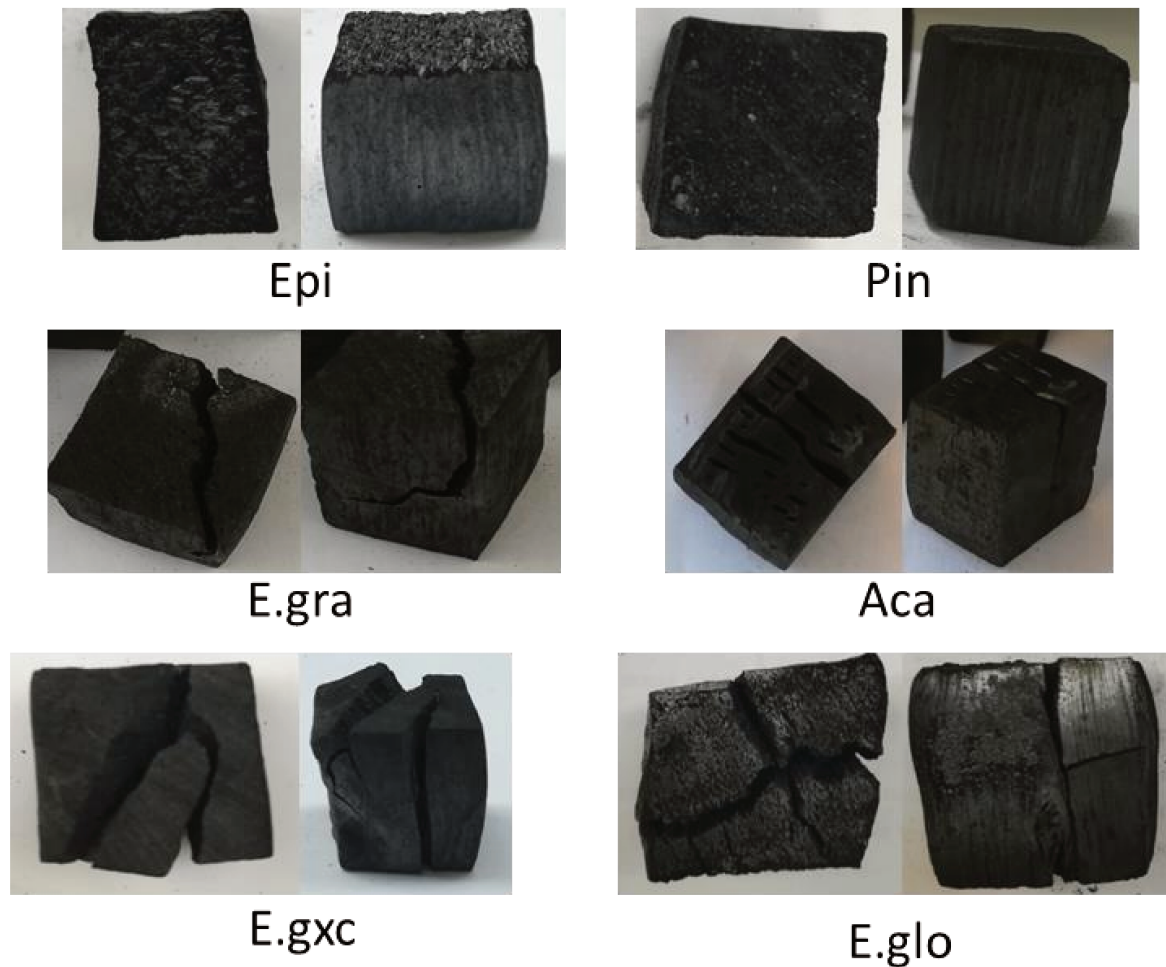


Figure V.5 : Photographies d'échantillons caractéristiques des charbons, vus de dessus (gauche) et de face (droite).

En somme, le retrait lors de la pyrolyse est plus important pour les charbons de faibles densités. Cependant, ceux-ci subissent peu de déformations lors de la pyrolyse, à la différence des espèces les plus denses. Les charbons d'E.glo et d'E.gxc présentent de larges fractures qui sont des zones de faiblesse mécanique dans le charbon.

V.4.2 Résistance à la compression et à la friabilité d'un lit de charbon

Les charbons produits ont été soumis au test de compression et de friabilité en lit puis tamisés pour évaluer leur résistance mécanique. Il est à noter que les tests mécaniques présentés au chapitre 4 ont été réalisés pour des charbons dont la granulométrie était dans l'intervalle [22,4 - 32] mm, alors que dans cette section la granulométrie utilisée est située dans l'intervalle [22,4 - 26,5] mm. En effet, les dimensions des pièces de bois des 4 essences supplémentaires étaient sensiblement plus faibles que

celle des essences d'E.glo et d'Epi utilisées précédemment. A cause du retrait observé lors de la pyrolyse, notamment pour le Pin, il n'a pas été possible de d'obtenir suffisamment de charbons dans l'intervalle [26,5 - 32] mm. Pour la même raison, les tests de friabilité des charbons de Pin ont été réalisés pour une granulométrie dans l'intervalle [22,4 - 26,5] mm. La granulométrie utilisée pour les autres charbons est dans l'intervalle [26,5 - 32] mm, comme précédemment.

Les indices de stabilité S et de friabilité F ont été déterminés pour chaque batch de charbon comme indiqué au chapitre 2. Un indice S élevé est indicateur d'une forte résistance à la compression, et un indice F faible est indicateur d'une forte résistance à la friabilité. Les résultats sont présentés Tableau V.8 en fonction de l'indice S croissant des charbons. Les distributions granulométriques discrètes et cumulées pour les différents essais sont données en annexe F.

L'indice S obtenu pour les différents charbons se situe entre 65,0 % pour E.glo et 94,1 % pour le Pin. L'indice F se situe quant à lui entre 2,3 % pour Aca et 11,9 % pour E.glo.

Tableau V.8 : Indice de stabilité S et de friabilité F des charbons produits.

MP	Résistance mécanique					
	Indice S			Indice F		
E.glo	65,0	±	1,0	11,9	±	1,1
E.gxc	81,0	±	2,0	8,5	±	0,1
Aca	88,3	±	0,6	2,3	±	0,3
Epi	91,1	±	0,3	6,3	±	1,1
Pin	93,1	±	0,9	4,6	±	0,6
E.gra	94,1	±	1,6	6,6	±	0,1

La Figure V.6 présente les variations de l'indice S en fonction de l'indice F. Les résultats suggèrent une relation entre les résistances à la friabilité et à la compression. Globalement, les charbons les moins friables sont également ceux possédant la résistance à la compression la plus élevée. Il est à noter que le charbon d'Aca génère très peu de fines lors du test de friabilité en comparaison aux autres charbons, mais ne possède cependant pas l'indice S le plus élevé, l'assertion précédente est donc à relativiser pour ce charbon.

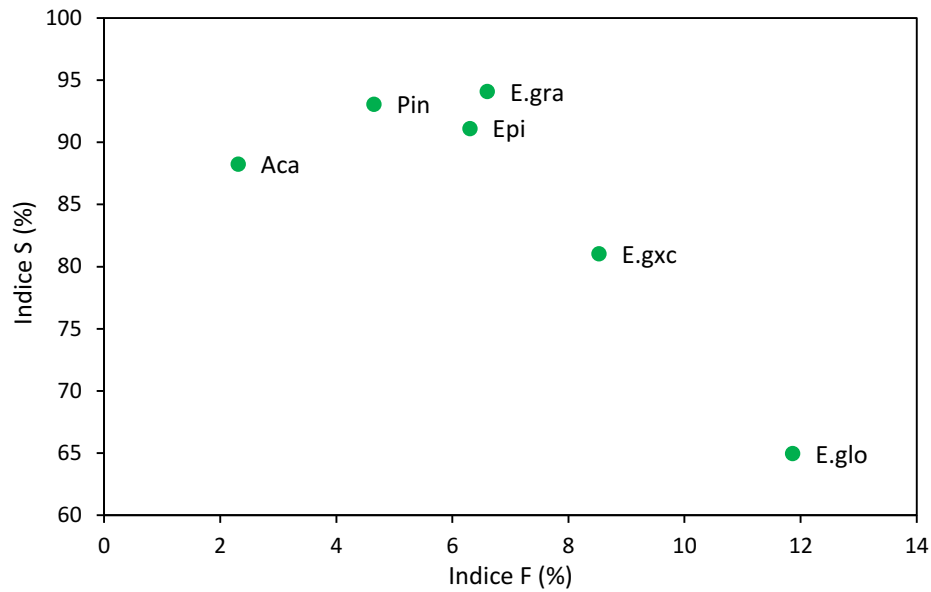


Figure V.6 : Indice de stabilité S en fonction de l'indice de friabilité F des charbons produits.

Les distributions granulométriques discrètes après les essais de compression et de friabilité sont respectivement présentées Figure V.7 et Figure V.8. Sur ces graphiques, le pourcentage relatif des différents fragments de charbon de bois après essai est tracé pour trois intervalles granulométriques.

Sur la Figure V.7, le premier intervalle [18 – 26,5] mm correspond à la quantité de charbon dont la taille n'évolue que peu après le test de compression et correspond à l'indice de stabilité S. Environ, 90 % des fragments des charbons d'Epi, Pin, E.gra et Aca se situent dans cette gamme granulométrique, contre 65 % pour les charbons d'E.glo et 80 % pour les charbons d'E.gxc. Les charbons d'E.glo et d'E.gxc produisent une large gamme de fragments de tailles différentes en raison des fissures dans les charbons de bois (section V.4.1), qui mènent à sa rupture pendant l'essai et à la production de fragments plus petits. Le charbon d'Aca produit également une quantité importante de fragments dans la gamme [9,5 - 18] mm.

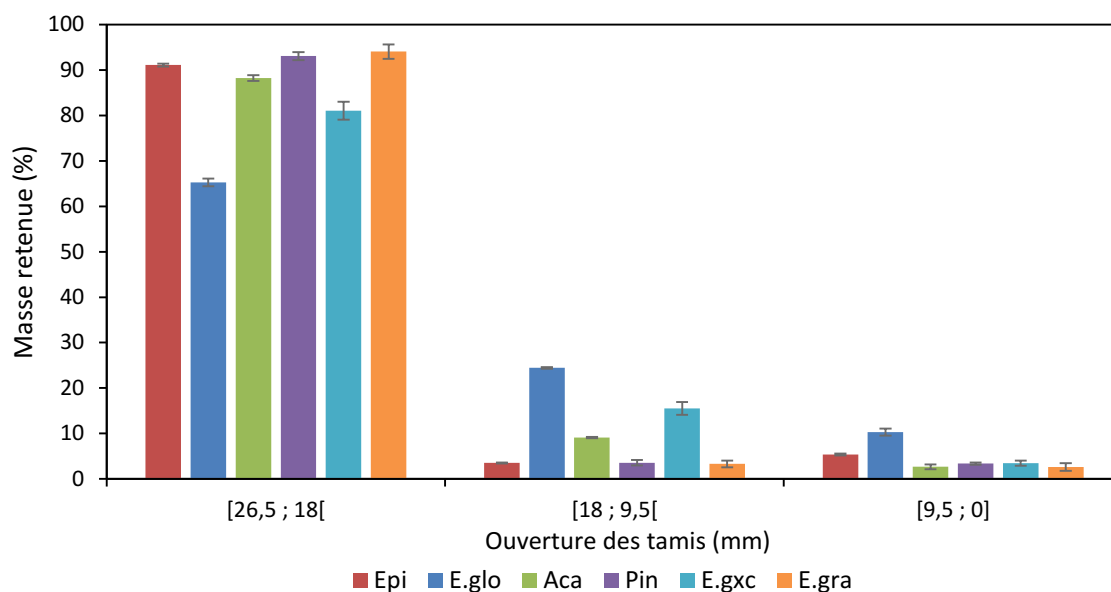


Figure V.7 : Distribution discrète de la taille des particules après le test de compression des charbons produits.

Sur la Figure V.8, le dernier intervalle [0 – 9,5] mm correspond à l'indice de friabilité F. Comme observé Figure V.7, les charbons d'E.glo et d'E.gxc produisent une large gamme de fragments de tailles différentes en raison des fissures dans les charbons de bois. De même les charbons d'Aca produisent également une quantité importante de fragments dans la gamme [9,5 - 18] mm. Cette quantité de fragments n'est pas représentée par l'indice F, car ils sont supérieurs à la taille limite pour une utilisation dans les fours de réduction. Malgré la fragmentation, le charbon d'Aca produits peu de fines.

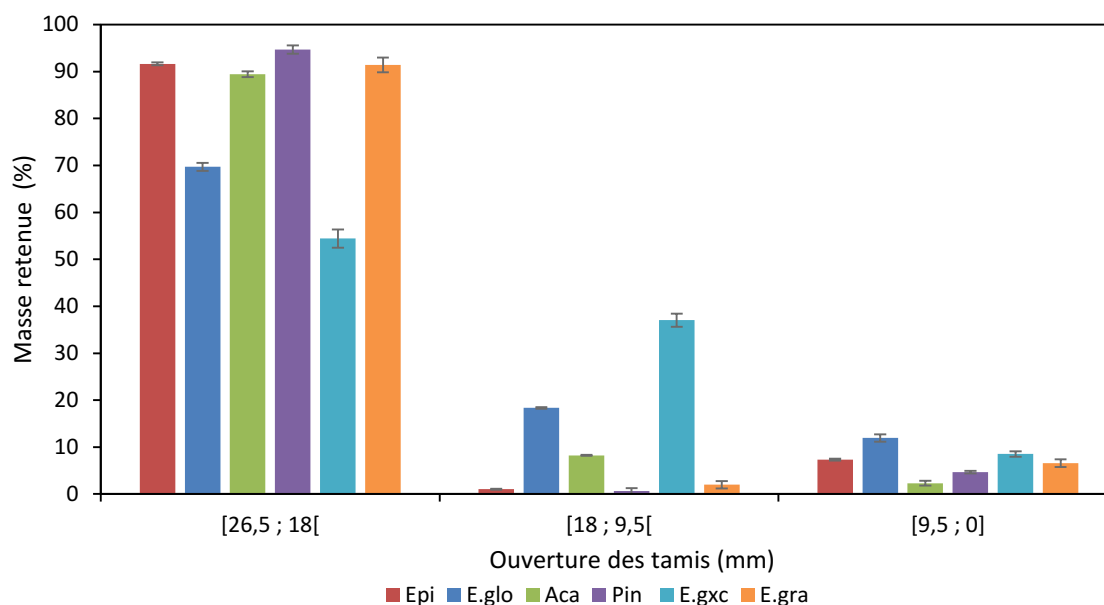


Figure V.8 : Distribution discrète de la taille des particules après le test de friabilité des charbons produits.

V.4.3 Relation entre résistance mécanique des charbons et densité apparente de la matière première

Comme présenté au chapitre 4, la faible résistance mécanique des charbons d'E.glo s'explique par l'apparition de fractures lors de la pyrolyse due à la densité très élevée de l'essence de bois. Les résultats montrent un comportement similaire pour les charbons d'E.gxc. De même, les constatations visuelles (section V.4.1) ont montré que des fissures quasi-traversantes pouvaient apparaître pour les charbons d'Aca, ces fissures expliquent son indice S plus faible et la génération de fragments de tailles intermédiaires lors du test de friabilité par rapport au charbon d'E.gra, d'Epi et de Pin

La résistance mécanique est généralement considérée corrélée à la densité apparente de l'essence de bois parente [20,67,90,103]. Les bois denses sont susceptibles de produire des charbons denses avec une résistance mécanique élevée. Afin de vérifier cela, les indices S et F des charbons produits ont été tracé en fonction de la densité apparente de l'essence de bois parente respectivement Figure V.9 et Figure V.10.

Les densités apparentes du bois et du charbon résultant étant directement corrélées, ces graphiques ne seront analysés qu'en fonction de la densité apparente du bois.

Aucune influence de la densité apparente du bois sur la résistance à la compression S des charbons issus de Pin, Epi, E.gra et Aca n'est observé sur la Figure V.9. Une diminution de l'indice S est observée

avec l'augmentation de la densité apparente pour les essences E.gxc et E.glo. Une densité apparente supérieure à $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ de l'essence de bois impacte fortement la résistance à la compression des charbons dans le cadre de notre étude. Il est à noter que le charbon d'Aca se fracture en plus petit morceaux que les charbons d'Epi, de Pin et d'E.gra lors des essais mécaniques (Figure V.7 et Figure V.8) sans que cela impacte significativement la résistance à la compression représentée par l'indice S et à la friabilité représentée par l'indice F.

Ce résultat semble indiquer que l'impact de la densité apparente du bois sur la résistance mécanique des charbons de bois est prédominant pour des densités inférieures à $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ et négligeable pour des densités apparentes inférieures à $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$. Il existe une transition dans le comportement mécanique des charbons produits à partir de bois dont la densité est comprise entre $0,6$ et $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$.

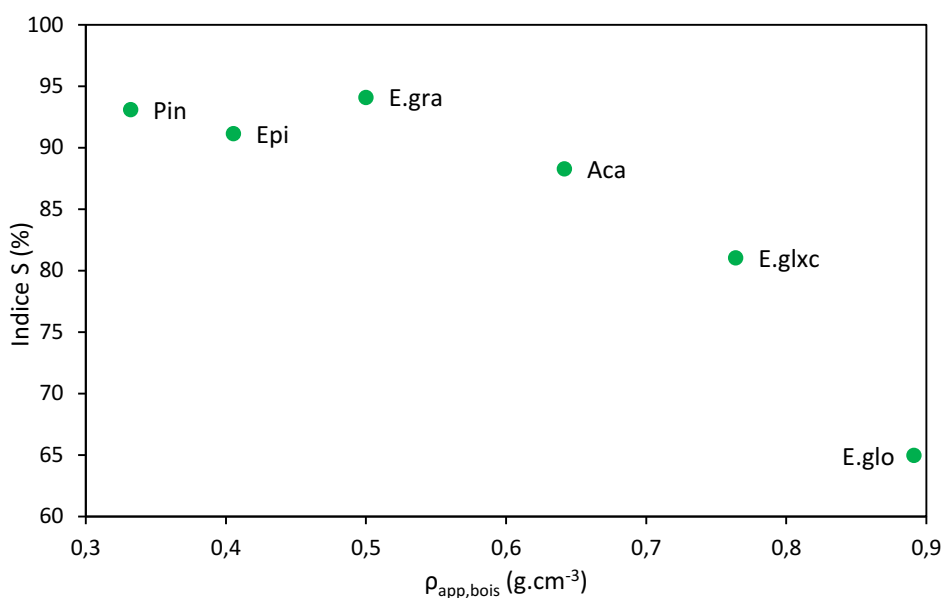


Figure V.9 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité apparente des essences de bois.

Une augmentation de l'indice F est observée avec l'augmentation de la densité apparente des essences de bois, excepté pour le charbon d'Aca. Comme montré précédemment, ce charbon produit une quantité non négligeable de fragments supérieurs à $9,5 \text{ mm}$ lors du test de friabilité qui ne sont pas pris en compte dans l'indice F. Il apparaît donc une augmentation de la friabilité des charbons de bois avec l'augmentation de la densité apparente de l'essence parente. Les essences de bois denses produisent des charbons plus fragiles en raison de l'apparition de fissures et fractures. Le charbon d'Aca est particulier, car celui-ci se fracture mais s'effrite très peu lors du test (peu de particules $< 9,5 \text{ mm}$).

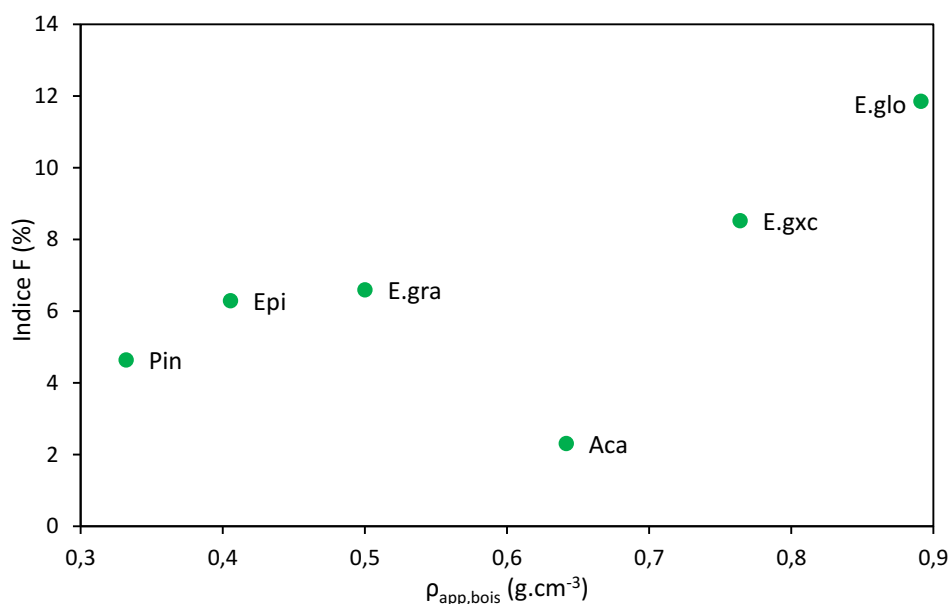


Figure V.10 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité apparente des essences de bois.

De manière générale, une diminution de l'indice S et une augmentation de l'indice F sont observées avec l'augmentation de la densité apparente des essences de bois. Les bois les plus denses E.glo et E.gxc se fracturent lors de la pyrolyse du fait de leurs densités apparentes élevées, ce qui les fragilisent. Une densité apparente supérieure à 0,7 g.cm⁻³ de l'essence de bois impacte fortement la résistance à la compression des charbons. Les charbons d'E.gra, d'Epi et de Pin ont une densité apparente inférieure à 0,6 g.cm⁻³ et possèdent une résistance mécanique élevée. Le charbon d'Aca présente un comportement particulier : il se fracture en plus petit morceaux lors des essais mécaniques mais possède une résistance mécanique élevée.

Selon le **critère de la résistance mécanique** les charbons d'Epi, de Pin, d'E.gra et d'Aca sont de bons candidats pour la production de charbon de bois réducteur. Il semble de plus exister un seuil pour la densité du bois compris entre 0,6 et 0,7 g.cm⁻³ en dessous duquel la résistance mécanique des charbons produits reste élevée et ne semble pas être impactée par la densité de l'essence parente.

V.5 Influence de la matière première sur la réactivité au CO₂ du charbon

La réactivité au CO₂ des charbons de bois a été évaluée par analyse thermogravimétrique, puis mise en relation avec leur texture poreuse. En effet, les résultats du chapitre 4 suggèrent que la réactivité des charbons dépend essentiellement de la distribution de la macroporosité.

La réactivité des charbons produits a été mesurée par gazéification isotherme à 900 °C sous atmosphère à 100% de CO₂. Les évolutions des taux de conversion des charbons en fonction du temps sont présentées Figure V.11 et les valeurs moyennes de réactivité Tableau V.9.

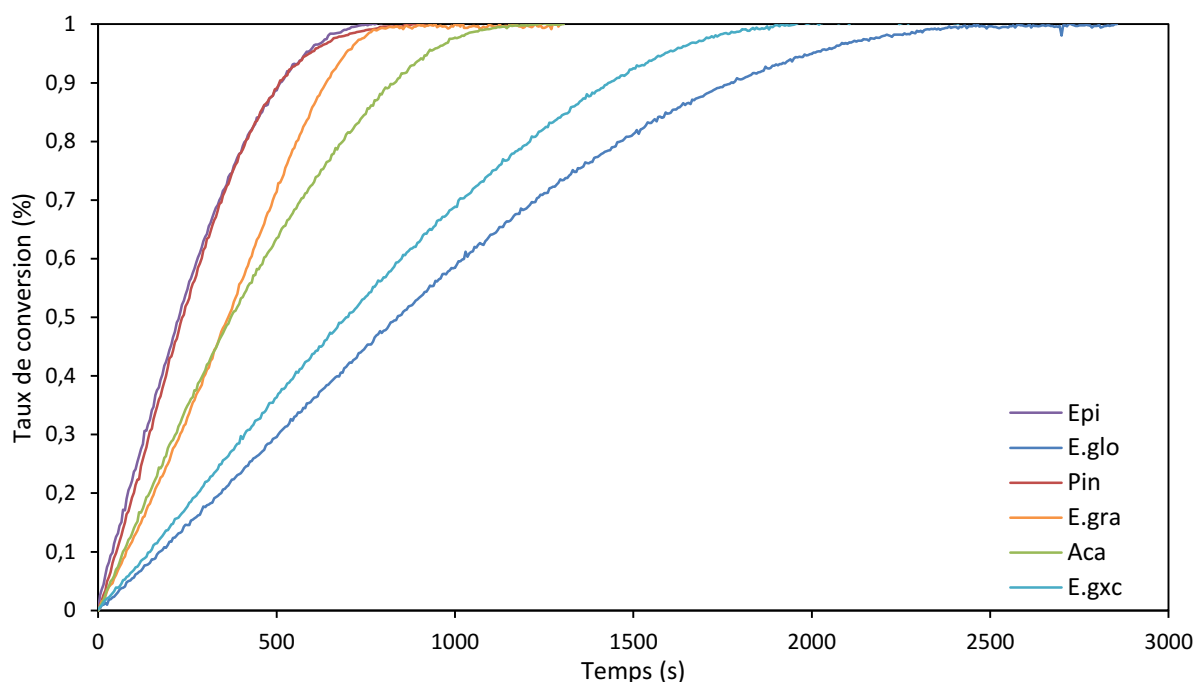


Figure V.11 : Conversion des charbons sous atmosphère à 100 % de CO₂ à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG.

Les courbes mettent clairement en évidence les différences de vitesse de réaction entre les charbons. Il est possible d'établir trois groupes de charbons vis-à-vis de leur réactivité, les charbons d'E.gxc et d'E.glo étant les moins réactifs. L'ensemble des charbons, excepté E.gra, présente une courbe de conversion de forme arrondie et une vitesse de réaction plus lente en fin de conversion. Ce phénomène est cependant plus marqué pour les charbons d'E.glo.

Les résultats présentés Tableau V.9 permettent également d'identifier les trois groupes de charbons. En effet, les charbons d'E.glo et d'E.gxc ont une réactivité R_{0-50} autour de $40 \text{ mg. (g.min)}^{-1}$, les charbons d'Aca et d'E.gra autour de $80 \text{ mg. (g.min)}^{-1}$ et les charbons d'Epi et de Pin autour de $120 \text{ mg. (g.min)}^{-1}$.

La réactivité du charbon d'E.gra augmente avec le degré de conversion du charbon. En effet, sa réactivité R_{20-80} est supérieure à sa réactivité R_{0-50} , à la différence des autres charbons. De fait, la conversion du charbon d'E.gra est similaire à celle du charbon d'Aca jusqu'à environ 50 % de conversion. Ensuite, le charbon d'E.gra atteint 100 % de conversion en même temps que les charbons de Pin et d'Epi.

Tableau V.9 : Réactivité au CO₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo obtenus pour différentes conditions de pyrolyse.

MP	Réactivité au CO ₂					
	R ₀₋₅₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)			R ₂₀₋₈₀ (x10 ⁻³ g.(g.min) ⁻¹)		
E.glo	36	±	1	32	±	1
E.gxc	43	±	3	39	±	2
Aca	81	±	1	66	±	2
E.gra	83	±	8	91	±	9
Epi	116	±	6	99	±	2
Pin	128	±	5	114	±	1

La Figure V.12 présente la réactivité moyenne R₀₋₅₀ des charbons en fonction de leur volume poreux V_{Hg}. Une forte corrélation est observée, les charbons possédant un volume poreux élevé présente les réactivités les plus élevées. Ce résultat n'est pas surprenant, une porosité élevée permet une bonne diffusion du gaz réactif dans la particule. Le volume poreux total déterminé ici (volume des pores compris entre 200 et 0,01 µm) semble donc constituer un bon indicateur de la réactivité des charbons. Les résultats n'ont pas permis d'affiner le volume poreux participant à la réaction de gazéification. Les critères V_{1,Hg} et V_{2,Hg} ne sont pas pertinents dans notre cas.

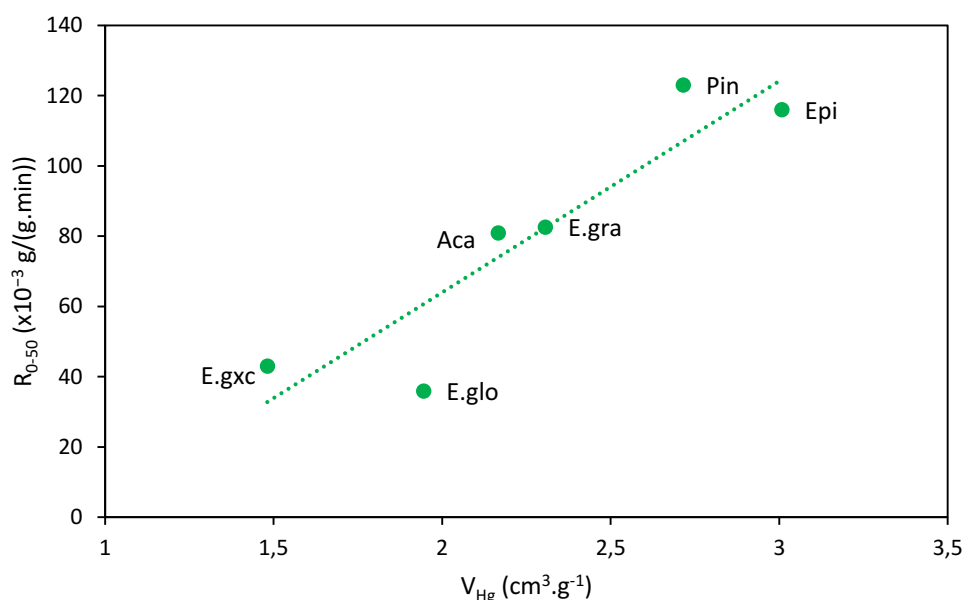


Figure V.12 : Réactivité R0-50 des charbons en fonction du volume V_{Hg}.

La Figure V.13 présente l'évolution de la réactivité moyenne R₀₋₅₀ des charbons en fonction de leur surface S_{Hg}, il s'agit de la surface développée par les pores de diamètre supérieur à 0,01 µm. Les

charbons possédant la plus grande surface S_{Hg} sont les moins réactifs. Cela est dû au fait que ce sont les pores de petites tailles qui constituent la majeure partie de la surface développée, ces pores de petites tailles ne sont à priori pas accessibles au gaz réactif et participent de manière limitée à la réaction de gazéification.

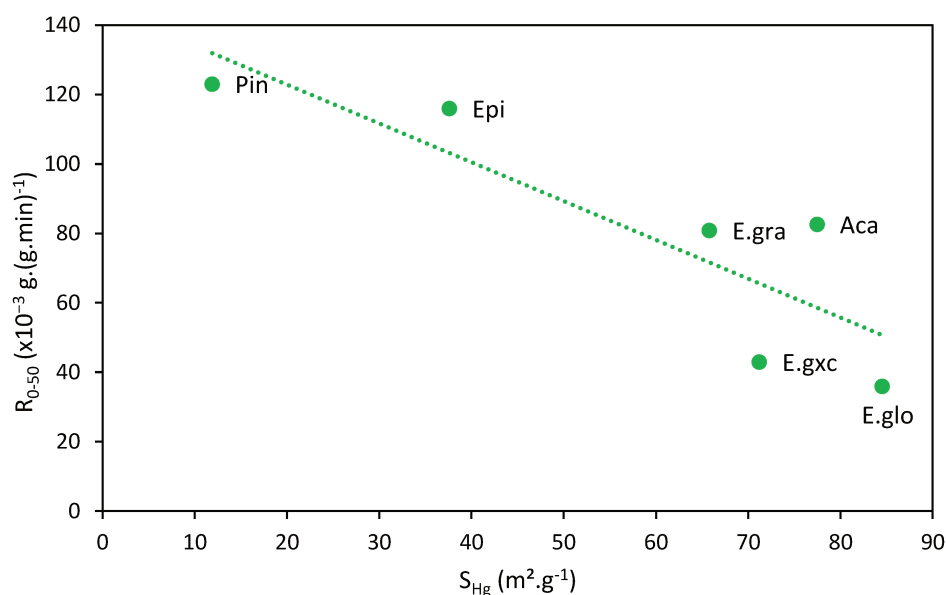


Figure V.13 : Réactivité R_{0-50} des charbons en fonction de la surface S_{Hg} .

De manière générale, la surface développée par la méso- et macroporosité n'est pas un bon indicateur de la réactivité des charbons de bois dans notre étude. Le volume poreux développé par cette porosité semble constituer un critère plus pertinent.

Sur le critère de la réactivité, les charbons d'Epi et de Pin sont les meilleurs candidats pour une utilisation dans le four de réduction.

V.6 Conclusion

Une température finale de pyrolyse de 700 °C permet d'obtenir un charbon avec un carbone fixe d'au moins 90 % pour l'ensemble des essences étudiées. Les charbons possèdent tous un faible taux de cendres, ce qui est recherché pour la production du silicium.

Les essences très denses (E.glo et E.gxc), qui permettent d'obtenir des rendements charbons et en carbone fixe les plus élevés, sont les plus intéressantes au regard de ce critère. Ces essences possèdent également les taux de cendres les plus bas parmi celles testées.

Par ailleurs, par rapport à la densité apparente du charbon produit, les essences d'E.glo et E.gxc sont aussi les meilleurs choix avec des valeurs de respectivement 0,891 et 0,764 g.cm⁻³. Mais selon ce critère, les charbons d'E.gra, d'Aca, d'E.glo et d'E.gxc sont aussi de bons candidats avec des densités supérieures à 0,25 g.cm⁻³, considérée par les producteurs comme une valeur minimale pour une utilisation pour la production de silicium.

De manière générale, une diminution de la résistance à la compression et à la friabilité du lit de charbon est observée avec l'augmentation de la densité apparente des essences de bois. Les bois les plus denses E.glo et E.gxc se fracturent lors de la pyrolyse, ce qui crée des faiblesses mécaniques dans ces charbons. Une densité apparente supérieure à 0,7 g.cm⁻³ de l'essence de bois impacte fortement la résistance à la compression des charbons. Les résultats ont montré que jusqu'à 0,6 – 0,7 g.cm⁻³, la densité du bois n'influence pas la résistance mécanique du charbon. Les charbons d'Aca, d'E.gra, d'Epi et de Pin qui ont les résistances mécaniques les plus proches de ce seuil sont les plus pertinents au regard de ce critère.

Une corrélation forte a été établie entre le volume poreux déterminé par porosimétrie Hg dans la gamme de pores [0,01 - 200] µm et la réactivité au CO₂. Ce volume poreux semble donc être un bon indicateur de réactivité des charbons de bois. Selon le critère de la réactivité, les charbons les moins denses sont les plus réactifs et donc les plus pertinents pour l'application visée.

En conclusion, les charbons d'E.glo et d'E.gxc possèdent les rendements en carbone fixe et les densités les plus élevées. Cependant leurs faibles réactivités et résistances mécaniques sont des obstacles à une utilisation industrielle. A l'inverse, les charbons d'Epi et de Pin sont les plus réactifs et possèdent une bonne résistance mécanique. Cependant leurs densités sont faibles (inférieure à 0,25 g.cm⁻³), ce qui limite la productivité des fours de réduction et augmente la consommation d'énergie spécifique du procédé. Les charbons d'Aca et d'E.gra semblent quant eux adéquats pour une utilisation dans les fours de réduction. Ils possèdent des densités supérieures à 0,25 g.cm⁻³ et une résistance mécanique du même ordre de grandeur que celle des charbons d'Epi et d'E.glo. Leur réactivité est cependant environ 30 % inférieure aux réactivités de ces derniers. Le charbon d'Aca possède une densité plus élevée (0,38 g.cm⁻³), une teneur en cendres (1%) et une friabilité (2,3 %) inférieure au charbon d'E.gra. Cette essence de bois semble donc la plus pertinente pour la production de charbon de bois réducteur.

Cependant, au-delà des critères techniques abordés ici, d'autres critères sur les conditions de cultures de l'essence doivent aussi être pris en considération pour une valorisation industrielle. L'*Acacia mearnsii* est une essence avec un fort taux de croissance, par contre dans certains contextes elle est invasive, mettant en péril des écosystèmes endémiques. Sa culture peut être maîtrisée, il existe de grandes plantations commerciales d'*Acacia mearnsii* en Afrique (Kenya, Afrique du Sud, Zimbabwe). Cette essence est une légumineuse, donc à même de fixer l'azote de l'air avec ses racines, et peut donc être utilisée pour améliorer la qualité des sols dégradés en en modifiant leurs teneurs en azote.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été mené dans le cadre d'une étroite collaboration entre le CIRAD et la société Ferroglobe, pour développer l'usage de charbon de bois comme réducteur dans les fours de production de silicium.

Cette thèse se donnait pour objectif d'étudier l'influence des conditions opératoires de la pyrolyse et de la nature de la matière première sur les Propriétés comme Agent Réducteur (PAR) du charbon de bois pour la production du silicium métallurgique, ainsi que les liens entre les PAR et les caractéristiques physico-chimiques du charbon. A terme, l'enjeu industriel est d'optimiser la production du charbon de bois pour assurer la substitution des réducteurs fossiles actuellement utilisés.

La revue bibliographique a mis en évidence l'importance de certaines PAR du charbon et notamment le taux de carbone fixe, la densité, la résistance mécanique et la réactivité. Industriellement, le rendement en carbone fixe est également une propriété importante car elle influe directement sur la rentabilité du procédé.

La revue bibliographique et l'expertise de Ferroglobe ont permis de définir spécifiquement les questions de recherche suivantes :

- 1) Comment les effets combinés des paramètres opératoires de la pyrolyse (température finale, temps de séjour et nature de la matière première) impactent-ils le rendement et les PAR ?
- 2) Existe-t-il une corrélation entre les caractéristiques texturales – densité, surface spécifique, distribution en taille des pores – ou structurales – degré d'organisation de la structure carbonée – du charbon et sa tenue mécanique (compression et friabilité) ou sa réactivité ?

Afin d'étudier l'influence des conditions de pyrolyse sur le rendement et les PAR des charbons de bois, un réacteur pilote a été spécifiquement conçu dans le cadre de cette thèse. Il s'agit d'une technologie en lit fixe, similaire à celle utilisée dans la plupart des unités industrielles de production de charbon de bois. Elle permet de produire un charbon de bois en quantité suffisante (30 l) pour les analyses ultérieures et d'une granulométrie proche de celle utilisée en industrie. Les paramètres de fonctionnement du pilote ont été optimisés afin de permettre la production d'un charbon de qualité homogène dans toute la charge. Les essais de caractérisation du réacteur ont montré que la vitesse de chauffe à l'intérieur du lit n'était pas contrôlable dans un réacteur à lit fixe de cette taille.

Une étude paramétrique a été menée en considérant deux essences de bois, *Eucalyptus globulus* (E.glo) et *Picea abies* (Epi), trois températures de consigne, 500, 650 et 800 °C, et deux temps de séjour

à la température finale, 0 et 90 min. Une synthèse des résultats obtenus est donnée dans le Tableau ci-dessous.

Influence des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques physico-chimiques et les PAR du charbon de bois.

<u>Propriétés du charbon</u>		<u>Paramètres de pyrolyse</u>		
		Densité du bois	Température finale	Temps de séjour
Propriétés comme agent réducteur	Taux de carbone fixe	+	++	+
	Densité apparente	++	+	+
	Résistance à la compression	--	+	0
	Résistance à la friabilité	--	+	0
	Réactivité au CO ₂	--	-	-
	Réactivité au SiO	Test en développement		
Caractéristiques physico-chimiques	Rendement en carbone fixe	+	0	0
	Distribution macroporeuse (porosimétrie Hg)	++	0	0
	Distribution microporeuse (adsorption N ₂)	0	++	+
	Densité vraie	0	++	+
	Organisation de la structure carbonée	0	++	+

++ : influence importante et positive, + : influence faible et positive, 0 : aucune influence, - : influence faible et négative, -- : influence importante et négative

Suite à cette étude, les enseignements suivants peuvent être formulés :

- La nature de la matière première est le paramètre qui impacte le plus les PAR et le rendement en carbone fixe. Le deuxième paramètre le plus influant est la température finale de pyrolyse.
- Le taux de carbone fixe du charbon dépend principalement de la température finale de pyrolyse.
- Le rendement en carbone fixe ne dépend que de la nature de la biomasse et est indépendant des conditions de pyrolyse. Il est plus élevé pour les charbons issus de bois ayant une densité très élevée et n'est pas influencé par la teneur en lignine du bois.
- La densité apparente du charbon dépend principalement de l'essence de bois considérée, les bois denses produisant des charbons avec une forte densité apparente.
- La tenue mécanique des charbons est fortement influencée par la densité apparente du bois. Les charbons issus des bois les plus denses se fracturent lors de la pyrolyse et

Conclusion générale

présentent de plus faibles tenues mécaniques. L'augmentation de la température de pyrolyse accroît le degré d'arrangement de la structure carbonée dans le charbon, lui conférant une meilleure résistance mécanique et une plus faible réactivité au CO₂.

- La réactivité du charbon est faiblement impactée par les paramètres de pyrolyse. Elle est corrélée à la porosité du charbon, elle-même liée à la structure cellulaire du bois d'origine.

Une montée en température rapide des charbons après la pyrolyse (comme celle qui se produit lors de leur introduction dans les fours industriels de réduction) entraîne une homogénéisation de la réactivité des charbons issus d'une même essence. Par conséquent, la réactivité des charbons dans le procédé de réduction ne peut pas être contrôlée par les conditions de pyrolyse.

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que les conditions optimales à la production d'un charbon réducteur sont : une température finale de pyrolyse d'au moins 700 °C et sans temps de séjour. La densité vraie est corrélée à la température de pyrolyse et pourrait donc permettre d'estimer les températures de carbonisation dans les procédés.

Les connaissances acquises et les méthodes développées ont été appliquées à quatre essences de bois sud-africaines, en complément des deux essences précédentes. L'enjeu était d'étudier plus précisément l'influence de l'essence de bois sur les PAR des charbons, mais également de sélectionner la meilleure essence à utiliser par Ferroglobe en Afrique du Sud.

Toutes ces essences ont été pyrolysées dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment. Les caractérisations menées sur les charbons obtenus ont montré que :

- Ils avaient tous un taux de carbone fixe supérieur à 90 %.
- Les rendements en carbone fixe les plus élevés étaient obtenus avec les essences possédant une densité apparente supérieure à 0,7 g.cm⁻³.
- Les densités des charbons obtenus étaient inférieures à celles du bois de départ de 30 à 60%.
- Une densité apparente supérieure à 0,5 g.cm⁻³ pour l'essence de bois parente était une condition nécessaire à la production de charbons réducteurs pour lesquels une densité d'au moins 0,25 g.cm⁻³ est recherchée pour l'application silicium.
- Les charbons issus de bois de densité apparente supérieure à 0,7 g.cm⁻³ se fracturaient et présentaient de plus faibles tenues mécaniques que ceux issus de bois moins denses.
- Une corrélation forte existait entre le volume poreux déterminé par porosimétrie Hg dans la gamme de pores [0,01 – 200] µm et la réactivité au CO₂. Ce volume poreux semble donc être un bon indicateur de réactivité des charbons de bois.

En somme, un compromis est nécessaire pour la sélection des essences de bois. En effet, les meilleurs rendements sont obtenus avec les charbons les plus denses, qui possèdent les réactivités et les tenues mécaniques les plus faibles. A l'inverse, les charbons les moins denses sont les plus réactifs et possèdent une bonne résistance mécanique. Cependant, l'utilisation de charbons de faible densité a un impact négatif sur l'efficacité et la consommation d'énergie spécifique du procédé. D'après les résultats obtenus, l'*Acacia mearnsii* semble être la meilleure essence parmi celles testées pour la production d'un charbon réducteur.

Les travaux de recherche menés ont permis de répondre en partie aux objectifs définis en début de thèse, cependant plusieurs pistes de recherches seraient à explorer :

- Les résultats des essais mécaniques des charbons d'Aca montrent qu'il existe une transition dans le comportement mécanique des charbons issus d'essences dont la densité est comprise entre 0,6 et 0,7 g.cm⁻³. Des essais mécaniques sur différentes essences situées dans cette gamme de densités permettraient de mieux appréhender le comportement mécanique des charbons et d'identifier plus précisément un "seuil" de tenue mécanique.
- Des études ayant montré qu'une relation pouvait exister entre la réactivité au CO₂ et la réactivité au SiO, il serait pertinent de poursuivre les expérimentations SiO mises en place dans cette thèse et de vérifier si une corrélation existe.

L'étude réalisée est exclusivement expérimentale ; un couplage avec la modélisation des liens entre la texture et la structure des charbons avec leur réactivité au CO₂ permettrait d'appuyer les résultats expérimentaux et de corrélérer la réactivité au CO₂ aux conditions de pyrolyse.

Enfin, la limitation des émissions de GES étant une motivation forte pour l'utilisation de charbon de bois destiné à la production du silicium, il est nécessaire de s'assurer de la production durable de ce dernier, afin de lui conférer son caractère renouvelable. De plus, la majorité des émissions de cette filière provenant des émissions indirectes (extraction et production des matières premières) et de la production d'énergie électrique, une réflexion doit être également menée sur la transition vers une source d'électricité d'origine renouvelable.

Nomenclature et abréviations

Nomenclature et abréviations

C_{fixe}	Taux de carbone fixe du charbon	%
MV	Taux de matière volatiles	%
S_{BET}	Surface spécifique B.E.T.	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
S_{Hg}	Surface spécifique déterminée pas porosimétrie au mercure	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
T	Température finale de pyrolyse	$^{\circ}\text{C}$
TS	Temps de séjour du solide à la température finale de pyrolyse	min
$V_{1,\text{Hg}}$	Volume poreux inférieur à 12,5 μm déterminé par porosimétrie Hg	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
$V_{2,\text{Hg}}$	Volume poreux supérieur à 12,5 μm déterminé par porosimétrie Hg	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{Hg}	Volume poreux total déterminé par porosimétrie Hg	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{N_2}	Volume poreux total déterminé par adsorption N_2	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{μ}	Volume poreux inférieur à 2 nm déterminé par adsorption N_2	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
Y_{char}	Rendement en charbon	%
Y_{fixe}	Rendement en carbone fixe	%
X	Taux de conversion	

Lettres grecques

ρ_{app}	Densité apparente déterminé par pesée et immersion dans l'eau	g.cm^{-3}
ρ_{vraie}	Densité vraie déterminé par pycnométrie He	g.cm^{-3}
ε	Porosité	%

Abréviations

Aca	<i>Acacia mearnsii</i>
E.glo	<i>Eucalyptus globulus</i>
E.gra	<i>Eucalyptus grandis</i>
E.gxc	<i>Eucalyptus grandis</i> croisé avec <i>Eucalyptus camaldulensis</i>
Epi	<i>Picea abies</i>
MP	Matière première
PAR	Propriétés comme Agent Réducteur
Pin	<i>Pinus elliottii</i>

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma d'une unité de production de silicium. Adapté de Kero, et al. [7].	24
Figure I.2 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basés sur la houille. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].	27
Figure I.3 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basée sur le charbon de bois. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].	27
Figure I.4 : Echelle de réactivité du test « SINTEF- SiO reactivity » pour différentes gammes de réducteurs [25].	32
Figure I.5 : Schéma (gauche) et vue au microscope optique à balayage (droite) de la structure microscopique d'un bois résineux (épicéa) [40].	39
Figure I.6 : Schéma (gauche) et vue au microscope optique à balayage (droite) de la structure microscopique d'un bois feuillu (chêne) [40].	39
Figure I.7 : Représentation schématisée d'une fibre de biomasse lignocellulosique [44].	42
Figure I.8 : Schéma réactionnel de la pyrolyse du bois [45].	44
Figure I.9 : Photographie MEB de charbon de bois d'eucalyptus [54].	49
Figure I.10 : Photographie MEB de charbon de bois d'acacia (les dénominations utilisés par les auteurs ne correspondent pas à la classification de l'IUPAC) [54].	50
Figure I.11 : Illustration de l'aspect ondulé d'un carbone turbostratique (a) par rapport à un monocristal de graphite (b) [58].	51
Figure I.12 : Illustration de la structure atomique du charbon de bois [60].	51
Figure I.13 : Évolution de la structure d'un charbon en fonction de la température [53].	52
Figure I.14 : Illustration de la structure et de la porosité du charbon [59].	53
Figure I.15 : Exemple de fonction de surface pouvant exister à la surface des charbons et leur décomposition par TPD [64].	54
Figure I.16 : Effet de la température sur différentes propriétés du charbon de bois [48].	55
Figure II.1 : Échantillons d'Eucalyptus globulus (gauche) et de Picea abies (droite) préparés pour les essais de carbonisation.	71
Figure II.2 : Le réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe.	72
Figure II.3 : Schéma en coupe de l'analyseur macro-thermogravimétrique.	75
Figure II.4 : Courbes caractéristiques des tests de réactivité au CO ₂ à 900 °C.	76
Figure II.5 : Dispositif expérimental utilisé pour la procédure de calcination.	78
Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisée pour la mesure de la densité apparente des charbons.	81
Figure II.7 : Illustration schématisée de la diffusion de Rayleigh ainsi que de celle de Raman Stokes et anti-Stokes. Les lignes en pointillés indiquent "l'état virtuel" [52].	86
Figure II.8 : Exemple de déconvolution du spectre Raman d'un échantillon de charbon de bois. L'écart quadratique total est 0,0120.	87

Figure II.9 : Dispositif expérimental pour les essais de compression.	89
Figure II.10 : Tambour rotatif utilisé pour le test de friabilité.	90
Figure III.1 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{cons}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, $Q_{\text{N}_2} = 1\text{ Nl.min}^{-1}$).	98
Figure III.2 : Evolution des températures au point T1C de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{cons}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).	100
Figure III.3 : Evolution des températures au point T2C de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{cons}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).	100
Figure III.4 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{résist}} = 2.5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{\text{N}_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).	102
Figure III.5 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{résist}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{\text{N}_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).	102
Figure III.6 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{cons}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{\text{N}_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).	104
Figure III.7 : Evolution des températures au sein de la charge en fonction du temps ($T_{\text{cons}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{cons}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $Q_{\text{N}_2} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).	104
Figure III.8 : Rendement en carbone fixe d'Epi et d'E.glo en fonction des conditions de pyrolyse.	111
Figure IV.1 : Echantillons caractéristiques de charbons d'Epi.	117
Figure IV.2 : Echantillons caractéristiques de charbons d'E.glo.	117
Figure IV.3 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'Epi et d'E.glo produits à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans temps de séjour.	121
Figure IV.4 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.	122
Figure IV.5 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N_2 pour les charbons d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.	123
Figure IV.6 : Distribution discrète en taille des pores des charbons de bois d'Epi.	126
Figure IV.7 : Distribution discrète en taille des pores des charbons de bois d'E.glo.	127
Figure IV.8 : Spectres Raman moyens pour les échantillons de charbon d'Epi.	131
Figure IV.9 : Spectres Raman moyens pour les échantillons d'E.glo.	131
Figure IV.10 : Evolution du rapport I_D/I_G déterminée par spectrométrie Raman en fonction des conditions de pyrolyse pour Epi et E.glo.	133
Figure IV.11 : Évolution de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) déterminé par spectrométrie Raman du pic G en fonction des conditions de pyrolyse.	133
Figure IV.12 : Relation entre le rapport I_D/I_G déterminé par spectrométrie Raman et le retrait dans la direction longitudinale lors de la pyrolyse des charbons d'Epi et d'E.glo.	134
Figure IV.13 : Relation entre le rapport I_D/I_G déterminé par spectrométrie Raman et la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.	135

Liste des figures

Figure IV.14 : Influence de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide sur l'indice de stabilité S.	136
Figure IV.15 : Distribution de la taille des particules après le test friabilité tambour pour le charbon d'Epi et d'E.glo produit à 500 ° C sans temps de séjour du solide.	137
Figure IV.16 : Influence de la température de pyrolyse et du temps de séjour du solide sur l'indice de friabilité F.	138
Figure IV.17 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité apparente des charbons d'Epi et d'E.glo.	141
Figure IV.18 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité apparente des charbons d'Epi et d'E.glo.	141
Figure IV.19 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.	142
Figure IV.20 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité vraie des charbons d'Epi et d'E.glo.	143
Figure IV.21 : Conversion du charbon d'Epi et d'E.glo sous 100 % de CO ₂ à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG.	144
Figure IV.22 : Réactivité R_{0-50} des charbons d'Epi et d'E.glo en fonction du ratio I_0/I_G .	146
Figure IV.23 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N ₂ pour les charbons d'Epi avant et après calcination.	150
Figure IV.24 : Distribution poreuse déterminée par DFT à partir des isothermes d'adsorption N ₂ pour les charbons d'E.glo avant et après calcination.	151
Figure IV.25 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'Epi avant et après calcination.	153
Figure IV.26 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'E.glo avant et après calcination.	153
Figure IV.27 : Spectres Raman des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.	155
Figure IV.28 : Spectres Raman des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.	155
Figure IV.29 : Conversion du charbon d'Epi à 100 % de CO ₂ à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG avant et après calcination.	157
Figure IV.30 : Conversion du charbon d'E.glo à 100 % de CO ₂ à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG avant et après calcination.	157
Figure V.1 : Rendement en charbons en fonction de la densité apparente du bois précurseur.	166
Figure V.2 : Densité apparente des charbons de bois en fonction de la densité apparente du bois précurseur.	168
Figure V.3 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'E.gra, d'E.glo et d'E.gxc déterminée par porosimétrie mercure.	170
Figure V.4 : Distribution discrète en taille des pores des charbons d'Epi, d'Aca et Pin déterminée par porosimétrie mercure.	170
Figure V.5 : Photographies d'échantillons caractéristiques des charbons, vus de dessus (gauche) et de face (droite).	173
Figure V.6 : Indice de stabilité S en fonction de l'indice de friabilité F des charbons produits.	175
Figure V.7 : Distribution discrète de la taille des particules après le test de compression des charbons produits.	176
Figure V.8 : Distribution discrète de la taille des particules après le test de friabilité des charbons produits.	177

Figure V.9 : Évolution de l'indice S en fonction de la densité apparente des essences de bois.	178
Figure V.10 : Évolution de l'indice F en fonction de la densité apparente des essences de bois.	179
Figure V.11 : Conversion des charbons sous atmosphère à 100 % de CO ₂ à 900 °C obtenues avec le réacteur macro-TG.	180
Figure V.12 : Réactivité R0-50 des charbons en fonction du volume V _{Hg} .	181
Figure V.13 : Réactivité R0-50 des charbons en fonction de la surface S _{Hg} .	182
Figure A.1 : Schéma une unité de production de silicium. Adapté de Kero, et al. [7].	210
Figure A.2 : Schéma en coupe de l'intérieur d'un four à silicium en opération [4].	212
Figure A.3 : Principales phases, flux de matière et réactions intervenant dans la production du silicium. Adapté de Ringdalen, et al. [149].	216
Figure A.4 : Pression partielle du SiO (g) en fonction de la température à l'équilibre avec différentes phases condensées. Les lignes pointillées indiquent que la composition des gaz est dans une zone instable [4].	217
Figure A.5 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basés sur la houille. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].	221
Figure A.6 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basée sur le charbon de bois. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].	221
Figure B.7 : Schéma de principe du test « SINTEF SiO-reactivity » [26].	228
Figure B.8 : Quantification des résultats du test « SINTEF SiO-reactivity ».	229
Figure B.9 : Echelle de réactivité du test « SINTEF- SiO reactivity » pour différents types de réducteurs [25].	231
Figure C.10 : Evolution des températures au point T1B de la charge en fonction du temps (T _{cons} °= 550 °C ; v _{cons} = 5 °C.min ⁻¹ ; Q _{N2} variable).	233
Figure C.11 : Evolution des températures au point T2B de la charge en fonction du temps (T _{cons} °= 550 °C ; v _{résist} = 5 °C.min ⁻¹ ; Q _{N2} variable).	234
Figure C.12 : Evolution des températures au sein de la charge pendant le refroidissement (Q _{ref} = 5 NI.min ⁻¹).	234
Figure D.13 : Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons Epi_500_0 et E.glo_500_0.	235
Figure D.14 : Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.	236
Figure D.15 : Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons d'E.glo préparés produits pour différentes conditions de pyrolyse.	236
Figure D.16 : Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.	237
Figure D.17 : Isotherme d'adsorption N ₂ des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.	237
Figure E.18 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons de bois d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.	239
Figure E.19 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons de bois d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.	240

Liste des figures

Figure E.20 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.	240
Figure E.21 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.	241
Figure E.22 : Distribution cumulée en taille des charbons produits à 700 °C sans temps de séjour pour différentes essences.	241
Figure F.23 : Distribution granulométrique cumulée des charbons d'Epi après les essais de compression.	243
Figure F.24 : Distribution granulométrique discrète des charbons d'Epi après les essais de compression.	244
Figure F.25 : Distribution granulométrique cumulée des charbons d'E.glo après les essais de compression.	244
Figure F.26 : Distribution granulométrique discrète des charbons d'E.glo après les essais de compression.	245
Figure F.27 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois d'Epi après les essais de friabilité.	245
Figure F.28 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois d'Epi après les essais de friabilité.	246
Figure F.29 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois d'E.glo après les essais de friabilité.	246
Figure F.30 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois d'E.glo après les essais de friabilité.	247
Figure F.31 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois après les essais de compression.	247
Figure F.32 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois après les essais de compression.	248
Figure F.33 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois après les essais de friabilité.	248
Figure F.34 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois après les essais de friabilité.	249

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Analyses immédiates et teneurs en éléments minéraux pour différents réducteurs classiquement utilisés dans la production du silicium. Adapté de Myrhaug [11].	30
Tableau I.2 : Composition élémentaire du bois [41].	40
Tableau I.3 : Répartition moyenne massique des constituants du bois de résineux et de feuillus [41].	42
Tableau I.4 : Rendements en produits des principaux procédés de conversion thermochimique [46].	45
Tableau I.5 : Caractéristiques des produits issus de la pyrolyse des différents constituants du bois [43].	46
Tableau II.1 : Principal bandes considérées et leur attribution des spectres Raman.	87
Tableau III.1 : Vitesse de chauffe de la charge évaluée entre les températures 250 et 400 °C aux points T2C et T2B pour différentes vitesses de chauffe de consigne.	103
Tableau III.2 : Durée de refroidissement de 550 à 300 °C maximale et minimale dans la charge pour différents débits d'azote en refroidissement.	105
Tableau III.3 : Analyses immédiates, élémentaires et composition moléculaire des matières premières.	108
Tableau III.4 : Composition en éléments minéraux des cendres des matières premières.	109
Tableau III.5 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} , et porosité ϵ des matières premières.	109
Tableau III.6 : Rendement, analyses immédiates et élémentaires des charbons produits.	110
Tableau IV.1 : Pourcentage de retrait dans la direction longitudinale pour les charbons d'Epi et d'E.glo produits à différentes conditions de pyrolyse.	116
Tableau IV.2 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} et porosité ϵ des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.	119
Tableau IV.3 : Résultats d'adsorption N ₂ des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.	124
Tableau IV.4 : Résultats de porosimétrie au mercure des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.	129
Tableau IV.5 : Réactivité au CO ₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo obtenus pour différentes conditions de pyrolyse.	145
Tableau IV.6 : Résultats d'adsorption N ₂ des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.	149
Tableau IV.7 : Résultats de porosimétrie au mercure des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.	152
Tableau IV.8 : Résultats de spectrométrie Raman des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.	154
Tableau IV.9 : Réactivité au CO ₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination.	156
Tableau V.1 : Analyses immédiates, élémentaires et composition moléculaire des matières premières.	164
Tableau V.2 : Composition en éléments minéraux des cendres des matières premières.	164
Tableau V.3 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} , et porosité ϵ des matières premières.	165
Tableau V.4 : Rendements, analyses immédiates et élémentaires des charbons produits.	165
Tableau V.5 : Densité apparente ρ_{app} , densité vraie ρ_{vraie} et porosité ϵ des charbons.	167
Tableau V.6 : Résultats de porosimétrie au mercure entre 200 et 0,01 μm des charbons produits.	171

Tableau V.7 : Pourcentage de retrait dans la direction longitudinale des charbons.	172
Tableau V.8 : Indice de stabilité S et de friabilité F des charbons produits.	174
Tableau V.9 : Réactivité au CO ₂ moyenne pour les charbons d'Epi et d'E.glo obtenus pour différentes conditions de pyrolyse.	181

Annexes

Annexe A Production du silicium par réduction carbothermique

Le silicium est produit par réduction carbothermique dans des fours à arcs électriques. Du carbone provenant de houilles, cokes, cokes de pétrole, charbons de bois et bois est utilisé comme agent réducteur pour extraire le silicium de son oxyde, la silice, introduit sous forme de quartz. Dans cette annexe, le procédé commercial de production du silicium, les différents mécanismes réactionnels au sein du four, et les réducteurs utilisés dans le procédé sont présentés.

A.1 Le procédé de production de silicium

Le procédé de production du silicium est complexe. Il requiert de hautes températures ($T > 2000\text{ °C}$) et une grande quantité d'énergie (11-13 MWh/T Si), et implique plusieurs phases gazeuses, liquides et solides avec des flux à contre-courants. Les réactions chimiques à très hautes températures rendent difficiles l'étude précise des différents mécanismes de production du silicium. Cependant au cours des années, un certain nombre de travaux a permis une meilleure compréhension et description du procédé.

Deux revues des techniques de production, des réactions dans le procédé et des caractéristiques de la production du silicium ont été publiées par Schei, et al. [4] et Tangstad et Gasik [5]. Une revue des aspects opérationnels de la production du silicium est donnée par Andresen [6]. Sauf indication contraire, la section suivante se base sur ces ouvrages.

A.1.1 L'unité industrielle de production

La Figure A.1 présente les principales composantes d'une unité de production de silicium, à savoir le four à arcs électriques, les systèmes d'alimentation en matières premières, le traitement et le conditionnement du silicium, le système de récupération d'énergie et de refroidissement des gaz ainsi que les filtres de récupération des poussières. Un site de production se compose généralement de plusieurs fours dont la puissance électrique peut varier de 5 MW à plus de 40 MW.

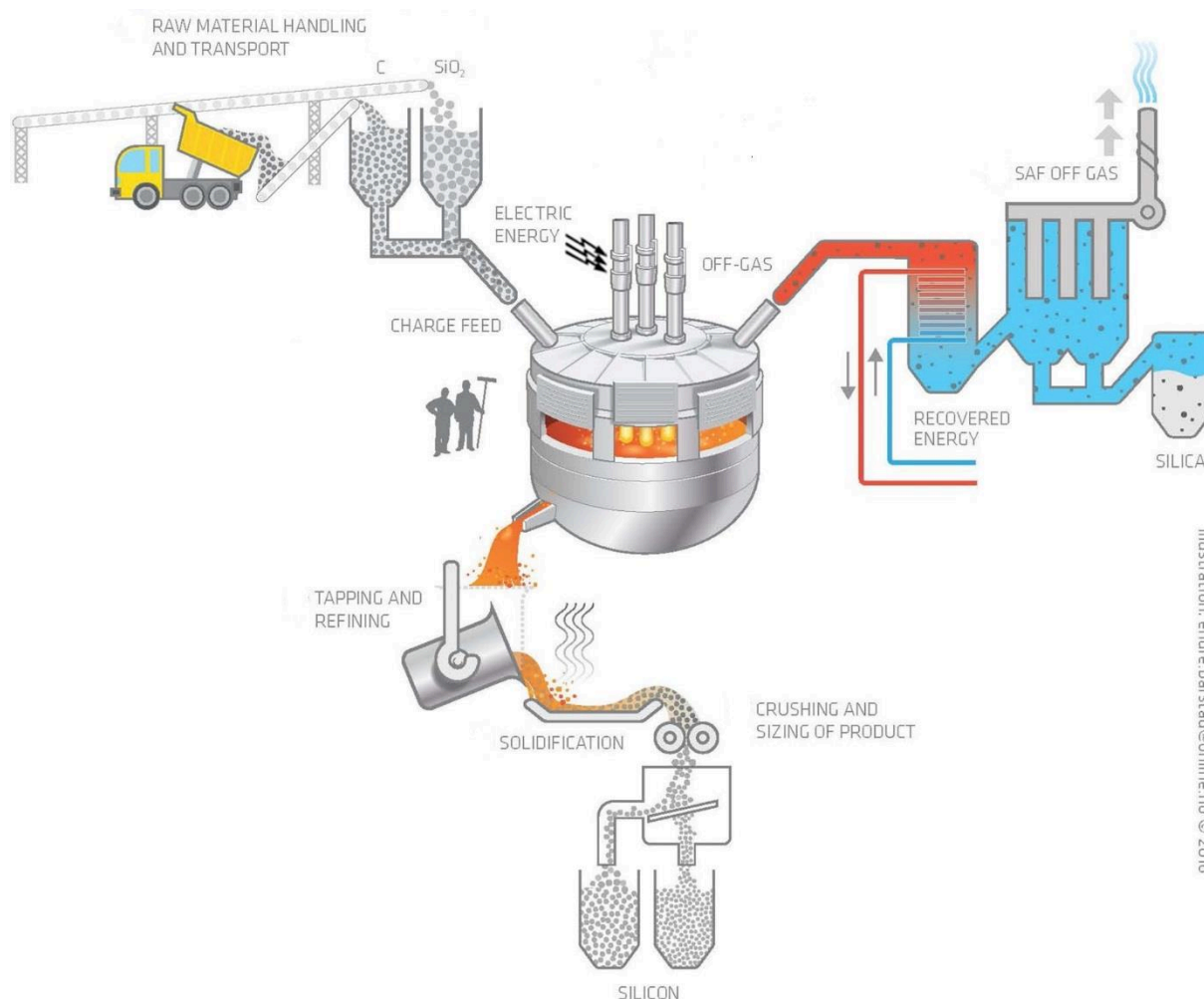


Figure A.1 : Schéma une unité de production de silicium. Adapté de Kero, et al. [7].

Le cœur du procédé est le four à arc électrique. Il se constitue généralement d'une cuve de 10 m de diamètre et de 6-7 m de profondeur en acier recouverte d'un garnissage résistant aux très hautes températures, au stress mécanique, et aux attaques chimiques. Les fours peuvent être ouverts ou semi-fermés. La hauteur de la charge dans le four est d'environ 3-4 m. A mesure de leur consommation par les réactions, les matières premières sont transportées vers le bas du four. Les fours les plus grands ont une rotation lente (1 tour/mois). La rotation sert en partie à protéger le garnissage au-dessous des électrodes et en partie à aider à rompre les croûtes qui pourraient sinon se former dans la charge. L'énergie nécessaire aux réactions est fournie par des arcs électriques jaillissant entre des électrodes en graphite et la charge. La consommation d'énergie typique pour la production d'une tonne de silicium est de 11-13 MWh.

Les matières premières sont broyées, pesées et mélangées puis chargées cycliquement au sommet du four par gravité ou manuellement par les opérateurs, à l'aide de chariots mécaniques spéciaux aux travers d'ouvertures aménagées dans la cuve du four. Ces ouvertures servent aussi à l'inspection de la

charge, au travail des opérateurs et au retrait des blocs d'électrode cassés. L'alimentation par chariots mécaniques seules n'est pas possible pour les fours de grandes tailles. L'alimentation par gravité permet de charger plus souvent le four avec des quantités de matière moins importantes. Cela permet une plus grande stabilité des opérations et réduit l'usure de la voûte et les émissions de NO_x dans les fumées.

Le silicium liquide est collecté en bas du four à travers un trou de coulée. Un four peut avoir plusieurs trous de coulée, permettant l'utilisation de l'un pendant la maintenance d'un autre. Les trous de coulée sont régulièrement entretenus par les opérateurs à l'aide de perche en bois ou de lance à oxygène afin d'éviter leur fermeture. Dans les cas les plus extrêmes, des tirs au canon sont réalisés. Un seul trou de coulée est utilisé à la fois, la coulée peut être réalisée par batch ou en continue. Le métal est coulé en poche affiné à l'oxygène. Durant l'affinage, les particules d'oxyde et de carbure sont enlevées, et la composition chimique est ajustée selon les spécifications désirées. Après l'affinage, le silicium est refroidi et solidifié en lingotières puis broyé. Certaines unités de production pratiquent la granulation. Le silicium est alors délicatement coulé dans de l'eau pour former des granules de tailles homogènes. Cette opération pouvant créer de violentes explosions, elle est réalisée dans des bunkers afin de minimiser les risques.

Les gaz issus du procédé contiennent des impuretés et doivent être filtrés. La poussière récupérée par les filtres est principalement composée de silice amorphe de granulométrie d'environ 0,1 µm, communément nommée fumée de silice. Ce coproduit est notamment valorisé comme additif dans la production de béton. Un four produit environ 0,2-0,4 tonnes de fumées de silice par tonne de silicium produite. La plupart des usines modernes possèdent des systèmes de récupération d'énergie placés en amont du système de filtration.

Un four de 35 MW produit environ 3 tonnes de silicium et 1 tonne de fumée de silice par heure, ce qui correspond à une consommation d'environ 7500 kg de quartz et de 2800 kg de carbone réactif par heure. Le rendement en silicium d'un four industriel se situe entre 80 et 85 %.

A.1.2 Le four à arc électrique

L'énergie nécessaire aux réactions est apportée par un courant alternatif triphasé au travers d'électrodes précurtes en graphites, ou par des électrodes composites (constituées d'un cœur en graphite entouré d'une pâte de carbone) pour les fours de grande taille. Les électrodes sont positionnées verticalement et immergées profondément dans la charge du four. Le diamètre d'une électrode est généralement compris entre 1 et 1,5 m. Le courant passe à travers la charge, et 90-95 % de l'énergie apportée est dissipée sous forme de chaleur par un arc électrique, créant des cavités

remplies de gaz au niveau de la pointe des électrodes. Les électrodes sont consommées en continue dans le procédé. La profondeur d'immersion des électrodes est un paramètre important de la conduite du procédé, c'est pourquoi elle est constamment ajustée par les opérateurs. La puissance des fours à arc à courant alternatif est régulée par variation de la longueur des arcs en agissant sur la hauteur des électrodes dans la charge et sur leur tension d'alimentation (réglage électrique). Le point optimal de fonctionnement change avec les variations du mélange de matières premières et l'évolution des réactions dans le four (variation de la résistance électrique de la charge). Par exemple, un excès de carbone dans la charge entraîne une diminution de la résistance électrique, tandis qu'un défaut de carbone provoque une augmentation de celle-ci. La température peut atteindre 3000 °C dans la région de l'arc électrique, à la pointe des électrodes.

La Figure A.2 présente un schéma en coupe de l'intérieur d'un four à silicium en fonctionnement, tel que proposé par Schei, et al. [4], peu avant qu'il ne soit chargé en matières premières. Les dimensions relatives de l'électrode et du creuset sont globalement celles rencontrées dans l'industrie.

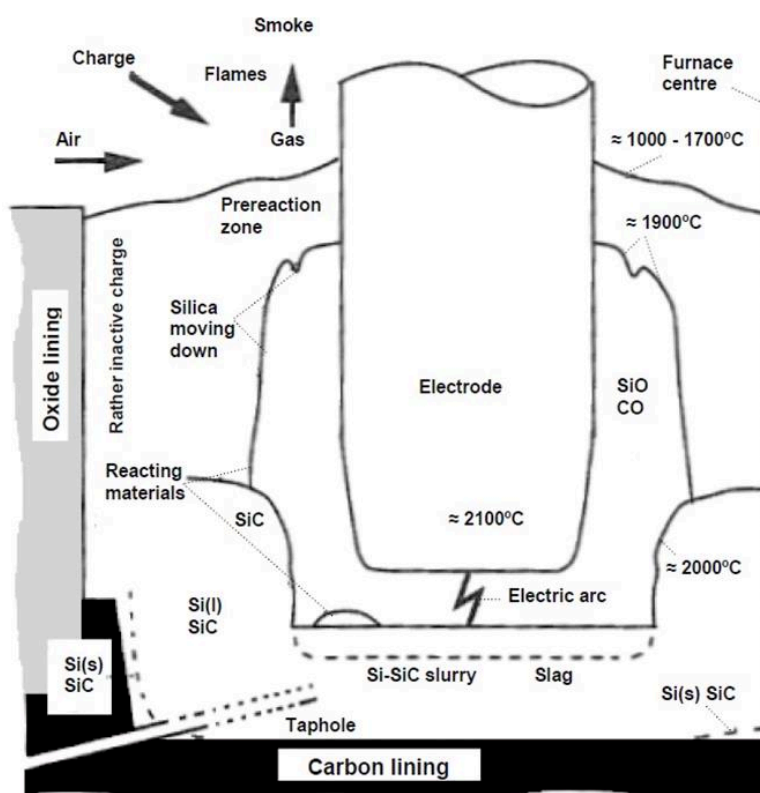


Figure A.2 : Schéma en coupe de l'intérieur d'un four à silicium en opération [4].

Les réactions permettant la production du silicium ont lieu dans la partie inférieure du four, à des températures supérieures à 1800 °C. Dans cette région, les arcs électriques, générés entre les pointes des électrodes et le fond du four, produisent de grandes cavités. Le SiO_2 est réduit en Si liquide et est

recupéré à une température d'environ 1500 °C au travers d'un canal de coulée reliant la paroi extérieure et le fond du four.

Les réactions dans cette zone chaude produisent de grandes quantités de gaz, principalement du CO et du SiO (monoxyde de silicium). Le SiO est un intermédiaire réactionnel dans le procédé et doit être récupéré dans les régions supérieures du four plus froides. La majeure partie du SiO réagit avec le C des réducteurs pour former du SiC (carbure de silicium). Une quantité moins importante de SiO est recueillie sous forme de « condensats » en une masse collante de SiO₂ et Si. Ces produits sont transportés plus bas dans le four. Le SiO non récupéré quitte le four avec le CO et s'oxyde au contact de l'oxygène présent au-dessus du four, formant la fumée de silice. Ces réactions exothermiques participent à la chauffe de la partie supérieure de la charge, qui peut atteindre jusqu'à 1300 °C. La température de cette zone est dépendante de la quantité de SiO qui condense sous forme de Si et SiO₂ (voir paragraphe I.1.2). Une faible quantité d'hydrogène ainsi que les matières volatiles contenues dans les réducteurs accompagnent ces gaz et sont brûlés en surface de la charge. Lorsque qu'un passage préférentiel se forme depuis les cavités jusqu'à la surface, le SiO et le CO sont violemment expulsés du four sous la forme d'un soufflard. Ce phénomène violent est dangereux pour la sécurité des opérateurs et les installations. Une bonne perméabilité de la charge est donc nécessaire afin d'optimiser la circulation des gaz et favoriser les réactions, et éviter les phénomènes de soufflard. La majeure partie de la chaleur du four est consommée pour la production du gaz SiO. Cela implique que la perte du SiO dans le procédé entraîne non seulement une diminution du rendement en silicium mais également une augmentation de la consommation d'énergie spécifique.

Le fonctionnement du four est cyclique. Les cratères au niveau des électrodes ne sont pas connectés, mais séparés par du matériel de la charge dans des états variés de conversion. Les cratères sont formés par la génération des gaz, combinée à la production de condensats collants. Ces condensats descendent plus lentement dans le four que la charge n'est consommée dans la partie supérieure des cavités. À mesure des opérations, la taille des cavités augmente et l'épaisseur de la charge au-dessus des cavités diminue. La diminution de l'épaisseur de la charge au-dessus des cavités entraîne une diminution de sa capacité à capter le SiO et une augmentation de la température à son sommet. Elle favorise également les effets de soufflards. Afin d'optimiser les conditions opératoires du four, les cavités sont régulièrement détruites par les opérateurs et le four rechargé en matières premières toutes les 30 minutes à 2 heures.

Des études ont montré qu'il pourrait exister deux cavités dans les fours industriels. En plus des cratères au niveau des électrodes, une cavité existerait juste en dessous de la surface de la charge. Elle serait formée par les condensats qui fixeraient la charge vers 1600-1700°C, empêchant ainsi sa descente. Elle

a été observée lors d'expérimentations à l'échelle laboratoire [146,147] mais pas au cours de l'excavation de fours industriels [5,148].

A.1 Mécanismes réactionnels lors de la réduction de la silice

Cette section présente les principaux mécanismes permettant la production du silicium issu de la réduction de silice par du carbone.

A.1.3 Espèces en présence dans les fours de réduction

Dans un four en régime de marche, les températures dans la charge se situent entre 1300 et 2100 °C et le four fonctionne à pression atmosphérique.

Les principaux composés chimiques rencontrés sont basés sur les éléments Si, O et C. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, ils se trouvent principalement sous les formes suivantes :

- Solide : C, SiC
- Liquide ou solide : Si, SiO₂
- Gazeux : CO, SiO, CO₂, O₂

Les pressions partielles du dioxyde de carbone et du dioxygène sont très faibles dans les conditions de marche du procédé. Il n'existe pas de diagramme ternaire communément admis [4].

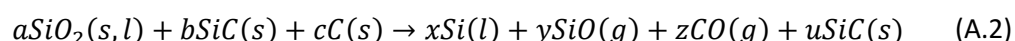
A.1.4 Principales réactions dans les fours de réduction

A.1.4.a Réactions globales du procédé

Lorsqu'un mélange de silice et de carbone est porté à très hautes températures, la silice est réduite en silicium selon la réaction globale :



Cependant, plusieurs autres composés sont présents à ces hautes températures, donnant la réaction plus réaliste :



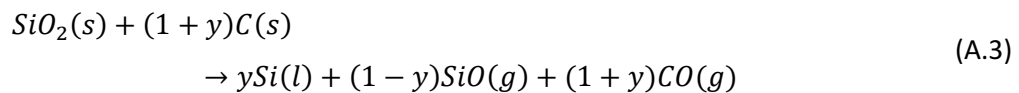
Pour maîtriser le procédé, le dosage du carbone injecté dans le four est important. En effet, un excès de carbone par rapport à la stœchiométrie peut provoquer une accumulation de SiC dans le fond du four (b=0, u>0). À l'inverse un défaut de carbone entraîne une réduction incomplète de la silice et la

Production du silicium par réduction carbothermique

formation d'un surplus de SiO ($b>0$, $u=0$). Un défaut de carbone peut également provoquer une non-réduction de la silice (non-représenté par la réaction (A.3)).

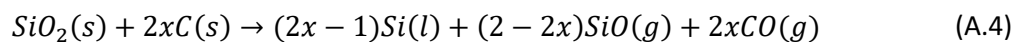
Le travail des opérateurs consiste à régler le ratio entre la quantité de SiO₂ et de C introduite dans le four (réglage carbone) ainsi que les autres paramètres du procédé (réglage électrique), afin d'arriver à la situation où la quasi-totalité du SiC produit est consommée ($b=0$, $u=0$).

Considérant une installation industrielle, où du SiO s'échappe invariablement du four, une description globale du procédé est donnée par la réaction.



où $0 \leq y \leq 1$ est le rendement en silicium du procédé, c.à.d. la quantité de Si coulée en bas du four par rapport à la quantité introduite par le quartz.

Il est également commun de présenter la réaction (A.4) selon la quantité de carbone nécessaire pour la réduction d'une mole de SiO₂ :



où $0,5 \leq x \leq 1$ est le taux de carbone fixe dans la charge.

La réaction (A.2) décrit de manière simplifiée le procédé car de nombreux autres éléments et composés pénètrent le four avec les matières premières, mais elle permet une bonne description des aspects opérationnels du procédé.

A.1.4.b Réactions chimiques considérées dans le procédé

Comme mentionné, le procédé de production du silicium met en jeu par de nombreuses réactions intermédiaires, il est plus complexe que décrit par les réactions précédentes. Il est fréquent dans la littérature de diviser le four en deux zones réactionnelles :

- une zone basse et chaude (*inner/lower zone*),
- une zone haute à température plus modérées (*outer/upper zone*).

La zone basse du four correspond aux cavités autour des pointes des électrodes et leur entourage proche. Cette zone est le siège des réactions principales de production du silicium et de la génération de SiO. Les réactions permettant la récupération du SiO ont lieu dans la zone haute qui correspond à la charge au-dessus des cavités.

Plusieurs modèles stœchiométriques combinant équilibre et cinétique ont été développés sur cette base, permettant d'étudier l'influence des principaux paramètres du procédé. Quelques exemples sont présentés par Schei, et al. [4].

Une description schématique des mécanismes en jeu dans la production du silicium est présentée Figure A.3. Seules les réactions principales sont présentées.

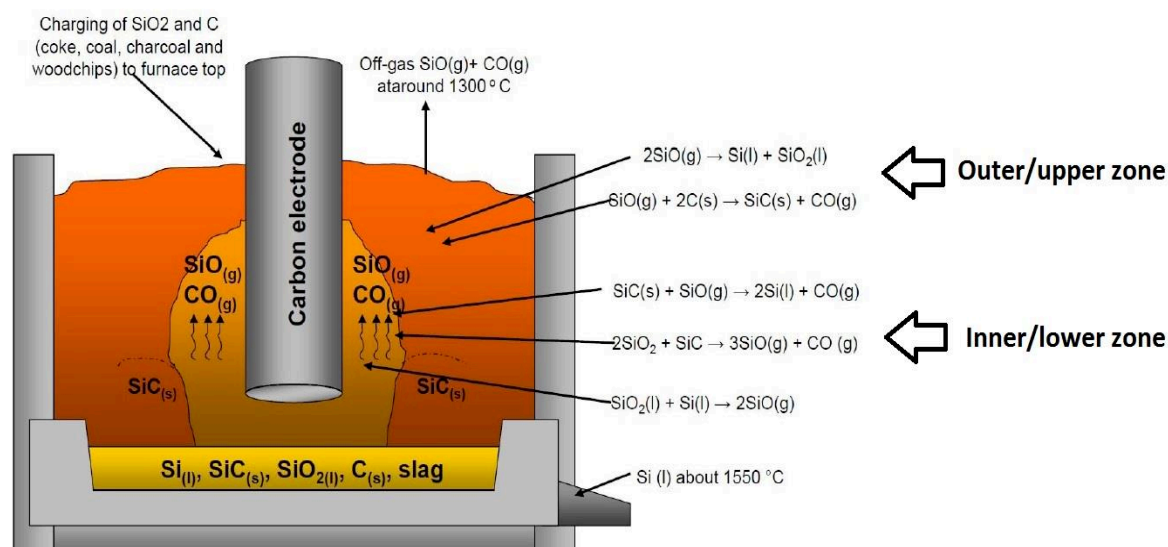


Figure A.3 : Principales phases, flux de matière et réactions intervenant dans la production du silicium.

Adapté de Ringdalen, et al. [149].

Les conditions d'équilibre pour les différentes réactions mises en jeu dans l'ensemble du réacteur sont présentées Figure A.4. La pression totale est considérée comme étant la somme des pressions partielles de SiO et CO , et égale à 1 atm. Les activités des phases condensées sont considérées égales à 1.

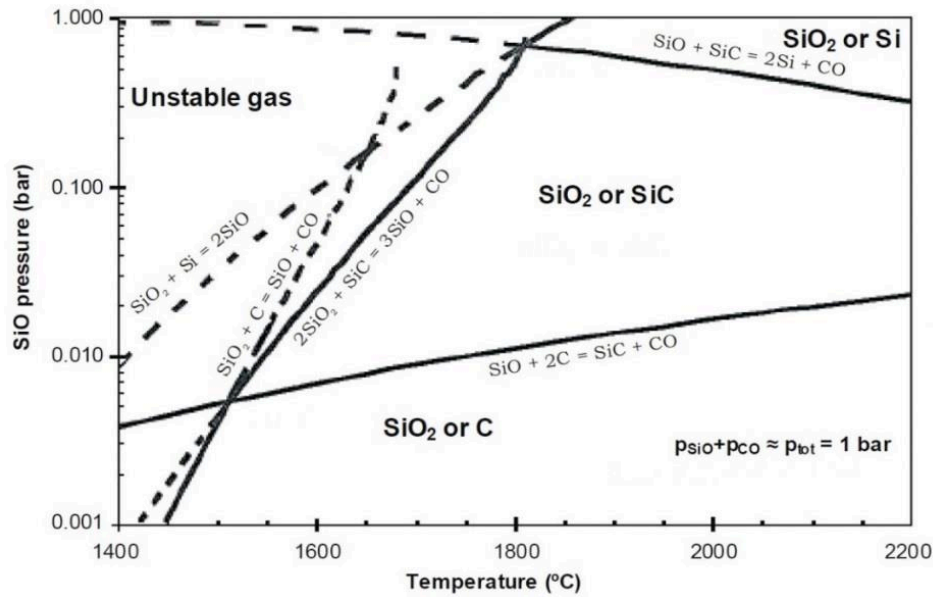


Figure A.4 : Pression partielle du SiO (g) en fonction de la température à l'équilibre avec différentes phases condensées. Les lignes pointillées indiquent que la composition des gaz est dans une zone instable [4].

Les différentes enthalpies de réaction données ci-après sont extraites de Ringdalen, et al. [150].

- Mécanismes mis en jeu dans la zone basse de réaction (inner/lower zone)

La zone basse de réaction correspond aux cavités réactionnelles et leur entourage proche. Une température de 2000 °C est généralement considérée dans cette région du four. Dans cette zone, le SiC et le SiO₂ fondu provenant de la zone haute du four réagissent pour former du SiO et du CO selon les réactions (I.4) et (A.7). Le Si est produit sur les particules de SiC selon la réaction (I.3).



Dans les conditions d'équilibre, à 1811 °C la pression partielle du SiO est de 0,67 atm et la majorité du silicium est produite par la réaction (I.3). Le SiC est l'un des réactifs permettant la production du Si, sa génération dans la zone haute de réaction est donc de première importance.

Le taux de formation de Si augmente avec la température et le temps de séjour. L'étape limitante est la réduction du SiO₂ en SiO par la réaction (A.7) selon Tada et Hirasawa [151].

La génération de SiO dans la zone basse de réaction est hautement endothermique. Les réactions (I.4) et (A.7) sont celles qui consomment la plus grande partie de la chaleur du four (93 % de l'énergie

nécessaire à la production du silicium liquide [30]). En dessous de 1550 °C les deux réactions sont très lentes, à partir de 1730 °C la réaction (I.4) est 1,5 fois plus rapide que la réaction (A.7). Cependant à partir de 1800 °C, c'est la réaction (A.7) qui domine la génération de SiO, qui est 2 à 3 fois supérieure qu'avec la réaction (I.4), le taux de conversion de cette dernière diminuant à partir de 1820 °C [5,152].

Comme la formation de Si dépend de la forte pression partielle de SiO, les autres réactions consommant ce dernier dans la zone basse de réaction tendent à réduire le rendement en silicium. La conversion totale des réducteurs carbonés dans la zone haute de réaction pour la production du SiC est donc primordiale : si du C n'ayant pas réagi dans la zone haute du four atteint la zone basse, il réagira selon la réaction (A.8), diminuant alors fortement le rendement en silicium [4].

- Mécanismes mis en jeux dans la zone haute de réaction (outer/upper zone)

La zone haute du four correspond à la charge réactive au-dessus des cavités réactionnelles. Des températures de l'ordre de 1000 – 1800 °C sont généralement admises. Dans cette zone, le SiO et le C réagissent pour former le SiC nécessaire à la production du Si selon la réaction (A.8) :



La majorité du gaz SiO généré dans la zone basse du four est récupérée par la (A.8) avec le réducteur carboné au-dessus de 1512 °C. La pression partielle de SiO à l'équilibre est de 0,005 bar pour cette réaction. Cependant, elle est réellement significative pour des températures supérieures à 1650 °C [4,25].

C'est la réaction la plus importante de la zone haute du four. En effet elle permet de récupérer le Si sous sa forme SiO et produit le SiC essentiel pour les réactions de production de silicium dans la zone basse du four. La production de SiO est un processus hautement endothermique. Par conséquent, si le carbone ne parvient pas à capter le gaz SiO, le rendement en silicium des fours diminue et la consommation d'énergie spécifique augmente. La capacité des réducteurs à réagir avec le gaz SiO le plus rapidement et le plus complètement possible est nommée réactivité au SiO. Cette propriété est principalement liée à la diffusion du gaz SiO dans la porosité du réducteurs [25].

Le carbone peut également réagir directement avec SiO₂ selon la réaction (A.9) à partir de 1500 °C [5].



Cette réaction ne se produit que pour une faible pression partielle de SiO (Figure A.4). Lorsque la pression du SiO produit est suffisante, du SiC est produit selon la réaction (A.8) [4,150].

Dans la réaction, C et SiO₂ sont à l'état solide, la réaction ne peut se produire que dans la zone de contact des deux phases, la diffusion en milieu solide étant très lente. Généralement, cette réaction est considérée comme négligeable lorsque des matériaux de granulométrie importante sont utilisés. Cependant, si des particules fines de quartz et de carbone sont agglomérées et en contact étroit, cette réaction peut se produire. Elle est fortement endothermique et augmente la capacité d'absorption de chaleur par la charge, favorisant les réactions de condensation.

Le SiO n'ayant pas réagi avec le C des réducteurs produit des condensats dans les zones plus froides selon les réactions (A.10) et (A.11) qui constituent l'inverse des réactions (I.4) et (A.7).



La réaction (A.11) est thermodynamiquement plus favorable que la réaction (A.10). Cependant les observations pratiques montrent que la réaction (A.10) domine [4,147]. La réaction (A.11) se produit à des températures et des pressions partielles plus faible que la réaction (A.10) [5].

La réaction (A.10) se produit à des températures inférieures à 1680 °C. Les condensats ainsi formés ne se transforment pas selon la réaction inverse (I.4) Avec une augmentation de la température, le Si emprisonné dans une matrice de SiO₂ quitte celle-ci, la laissant intacte. Il s'agit d'un mécanisme important de production de silicium et peut représenter 5 à 15 % de la production en silicium du four selon Vangskåsen et Tangstad [153].

Les réactions de condensation du SiO sont hautement exothermiques, c'est le principal mécanisme de transfert de chaleur du bas vers le haut du four. La quantité de SiO qui peut être récupérée sous forme de condensat est donc limitée par la capacité thermique de la charge. Si les réducteurs ne réagissent pas suffisamment avec le SiO, celui-ci produira des condensats selon les réactions (A.10) et (A.11) au lieu de réagir selon la réaction (A.8) et la charge se réchauffera. Plus la charge se réchauffe, moins le SiO est récupéré sous forme de condensats et plus de SiO est perdu pour le procédé. Les réactions consommant de la chaleur, tel que l'évaporation de l'humidité des matières premières, favorisent ces réactions de condensation.

A.2 Les réducteurs utilisés dans le procédé

Le choix des réducteurs pour la production du silicium doit répondre à plusieurs exigences : permettre une bonne marche du procédé et la production d'un silicium de qualité, et respecter les normes environnementales.

La fonction principale des réducteurs pour la production du silicium est de réagir avec le SiO pour produire le SiC nécessaire à la production du silicium. Ils agissent comme un filtre, préservant ainsi la matière et l'énergie. Le facteur le plus important qui affectent directement les performances du procédé est la réactivité au SiO [4,5]. Les autres propriétés des réducteurs qui affectent directement les performances du procédé sont leur résistance mécanique [4,5], et dans une moindre mesure leur résistivité électrique [8]. Une faible résistance mécanique des réducteurs entraîne la génération de particules fines qui diminuent la perméabilité de la charge au gaz réactifs aux gaz dans le four. Une haute résistivité électrique est permet une meilleure répartition de la chaleur au sein de la charge. [8].

La quantité de manière minérale et d'éléments sous forme de traces détermine la qualité du silicium produit. Des réducteurs avec une pureté chimique élevée sont privilégiés pour la production d'un silicium de qualité. Certains éléments polluants tels que le mercure ou le soufre peuvent se retrouver dans les gaz produits par le procédé et doivent être évités dans les matières premières [5].

A.1.5 Mélanges de réducteurs utilisés

La caractéristique commune des réducteurs est de contenir une proportion élevée de carbone afin d'assurer la réduction des oxydes du quartz. Cette apparente unité recouvre pourtant une très grande diversité de caractéristiques et de propriétés. L'ensemble des réducteurs carbonés peut être divisé en deux groupes, les réducteurs d'origine fossile (houilles, cokes, cokes de pétrole) et les réducteurs d'origine végétale (bois, charbon de bois). Les producteurs de silicium utilisent généralement des mélanges de réducteurs de différentes natures afin de répondre aux exigences du procédé et du produit. Ce choix est également dicté par la disponibilité des matières premières et leur coût en fonction des zones géographiques

Une revue de la composition des mélanges de réducteurs utilisés à travers le monde, d'après une enquête menée par Kallfelz [9] et présentée dans le travail de thèse de Myrvågnes [10], est donnée Figure A.5 et Figure A.6.

Production du silicium par réduction carbothermique

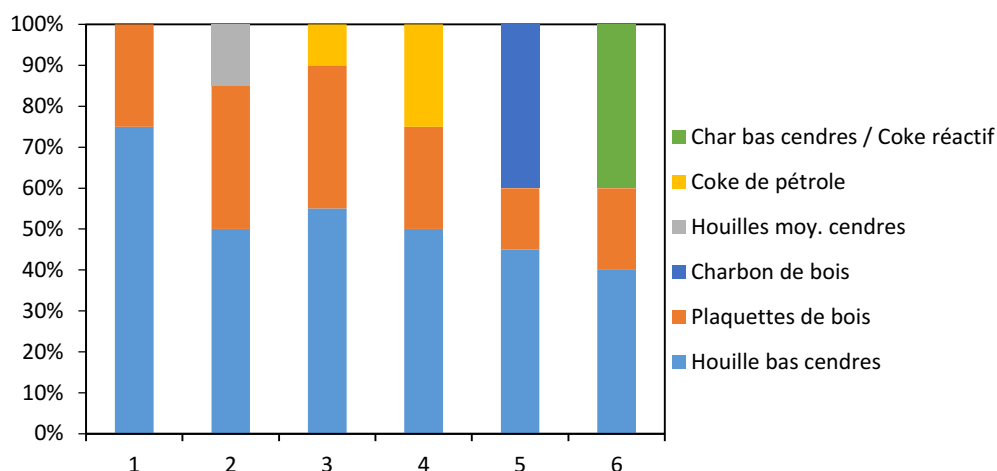


Figure A.5 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basés sur la houille. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].

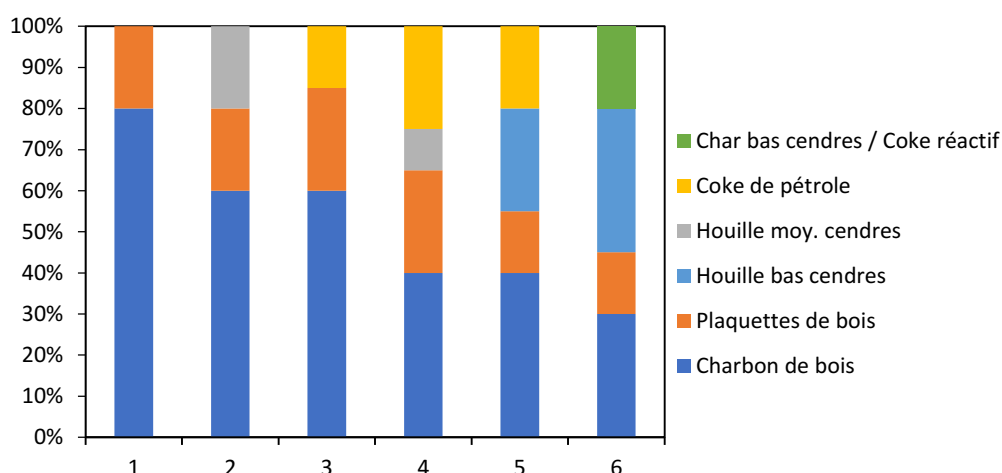


Figure A.6 : Composition des mélanges de réducteurs utilisés dans la production de silicium basée sur le charbon de bois. Les pourcentages sont exprimés en fonction du taux de carbone fixe. Adapté de Myrvågnes [10].

Les mélanges présentés peuvent être divisés en deux catégories principales, ceux ayant pour base le charbon de bois et ceux ayant pour base la houille. Il s'agit des deux réducteurs les plus communément utilisés dans la production du silicium. Le seul réducteur commun à tous les producteurs est le bois (environ 15-35 % du carbone fixe de la charge), utilisés pour améliorer la perméabilité de la charge aux gaz réactifs. La composition des différents mélanges reflète la disponibilité des réducteurs adaptés à la production de silicium, leur prix ainsi que l'expérience des producteurs avec certaines matières premières dans les différents pays. Les « recettes » des mélanges ont été développées empiriquement au cours des années au sein des unités de réductions.

La majorité des producteurs utilisent principalement des houilles lavées comme réducteurs, parfois complétées par du charbon de bois et ou du coke de pétrole [11]. Certains producteurs travaillent exclusivement avec du bois et du charbon de bois sans que cela ne pose de problèmes dans le procédé [12,13]. Dans ce type de charge, de la houille et/ou du coke de pétrole sont parfois ajoutées pour des raisons techniques ou pour atteindre les spécifications chimiques du produit si le charbon de bois est trop pur.

A.1.6 Les différents types de réducteurs

Une description des différents réducteurs couramment utilisés pour la production du silicium basée sur la synthèse réalisée par Myrvågnes [10] et complété par le recueil de Dubrous [18], fondé sur plusieurs années d'expérience industrielle, est donnée ci-après.

A.1.6.a La houille

La houille est une roche carbonée sédimentaire correspondant à une qualité spécifique de charbon fossile. Le terme charbon est un terme générique désignant plusieurs catégories de combustibles solides fossiles à teneur variable en carbone. Il résulte de la décomposition lente dans le sol des végétaux par l'action de bactéries, de la température et de la pression au cours des âges. Cette transformation est caractérisée par une croissance continue de la teneur en carbone et une décroissance de la teneur en oxygène et de l'indice de matières volatiles. La transformation progressive des végétaux initiaux donne naissance à la tourbe (50 à 55 % de C), puis au lignite (55 à 75 % de C), puis à la houille (75 à 90 % de C) et enfin à l'anhracite ($C > 90 \%$).

Deux caractéristiques principales déterminent les propriétés du charbon minéral : sa composition et son *rang*. La composition du charbon peut elle-même être caractérisée par deux facteurs indépendants : le *type* et le *grade* [154] :

Le *rang* du charbon reflète le degré de métamorphisme (ou degré de houillification) auquel les débris végétaux ont été soumis, c.à.d. l'évolution du charbon au cours des âges. Cela dépend des conditions de déposition dans le bassin houiller, des températures mises en jeux et de la durée d'enfouissement. Le rang du charbon peut être déterminé par des analyses chimiques ou pétrographiques. Les critères les plus couramment utilisées sont la réflectance de la vitrinite et l'indice de matières volatiles (il diminue avec l'augmentation du rang du charbon). Il existe plusieurs critères et systèmes de classification pour le rang des charbons selon les pays, et donc différentes dénominations pour les charbons.

Le *type* du charbon reflète la nature des débris végétaux d'origine consistant le charbon, ainsi que les différents constituants de ces végétaux (bois, feuille, algues, etc.) et leur degré de dégradation avant enfouissement. Ces vestiges des composants des matières organiques d'origine sont appelés macéraux et sont observables par examen de sections polies en lumière réfléchie au microscope métallographique. L'étude du type et la distribution de ces macéraux est la base de la pétrographie. Trois grands groupes macéraux, la vitrinite, l'exinite (ou liptinite) et l'inertinite ainsi que de nombreux sous-groupes ont été identifiées. La classification des macéraux du *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP) est communément admise. La réflectance de la vitrinite, généralement utilisée pour déterminer le rang d'un charbon, est l'intensité lumineuse relative de la lumière réfléchie par les macéraux du groupe de la vitrinite. Elle augmente avec le rang du charbon. Les charbons d'un même rang peuvent cependant avoir des compositions macérales très différentes.

Le *grade* du charbon est une mesure de sa pureté et de sa composition en matières minérales. Les matières minérales contenues dans le charbon peuvent être classées selon leur origine : matières minérales de constitutions (provenant directement des végétaux d'origine), matières minérales de dépôts (sédiments déposés en même temps que les végétaux) et les matières minérales apportées par les roches intercalaires après la formation du charbon. Du point de vue chimique, plusieurs groupes de minéraux se distinguent, notamment les aluminosilicates, les carbonates, les composés du soufre et la silice libre sous forme de quartz.

Ces paramètres sont les principaux facteurs qui influent sur les propriétés physiques et chimiques des charbons fossiles. Ces propriétés déterminent ensuite la qualité d'un charbon et sa viabilité pour des applications spécifiques. Plus d'informations sur la genèse et la constitution des charbons ainsi leur classification peuvent être trouvées chez Speight [154].

Lors de leur introduction dans le four, les réducteurs subissent une montée brutale en température provoquant un phénomène de pyrolyse rapide. Cette pyrolyse modifie la structure et la porosité des houilles selon leur rang et leur composition macérale (voir paragraphe suivant). Les détails de cette conversion au sommet de la charge des fours sont méconnus.

La houille bitumineuse à haute teneur en matières volatiles (high-volatile bituminous coal) est le réducteur le plus utilisé dans l'industrie du silicium du fait de sa bonne réactivité (développement d'une forte porosité lors de la montée en température au sommet de la charge des fours) et de son prix attractif (150 – 200 €/tonne).

A.1.6.b Le coke

Le coke est le produit de la pyrolyse de houilles bitumineuses. Les propriétés de la houille (notamment sa composition macérale), la vitesse de chauffe et la température maximum atteinte influencent les propriétés du coke. Les houilles cokéfiabiles passent par une étape plastique et gonflent lors de la montée en température. Le phénomène de gonflement est lié au dégagement gazeux concomitant à la fusion. L'étape plastique est due au macéraux fusibles (ou réactifs) qui se ramollissent lors de la carbonisation. Il s'agit du groupe de la vitrinite, l'exinite et de certains macéraux du l'inertinite. Les macéraux infusibles (ou inertes) ne se ramollissent pas sensiblement pendant la carbonisation. Durant cette étape, le mélange des fluides et des solides (macéraux infusibles et minéraux) subit un réarrangement moléculaire.

Les cokes sont constitués de deux phases : la *binder phase* (« phase liante ») et la *filler phase* (« phase de corps ») constituées de différentes formes de carbones. Les formes de carbone présentes dans la binder phase sont produites à partir des macéraux fusibles et les formes de carbone de la filler phase sont dérivées des macéraux infusibles. L'ensemble de la distribution des binder et filler phases compose la texture d'un coke. Les cokes présentent une variété de textures microscopiques qui peuvent être caractérisées en fonction de leur comportement optique sous lumière polarisée. Les formes de carbones diffèrent en tailles et formes, certaines apparaissent isotropiques, d'autres anisotropiques (anisotropie optique). Les caractéristiques de ces formes de carbone dépendent du type et du rang de la houille, chaque type de macéraux produit une forme de carbone distincte. Plus d'informations concernant l'analyse pétrographique des cokes peuvent être trouvées chez Gray et Devanney [155].

De nombreuses propriétés des cokes tels que leur aptitude à la graphitisation, leur résistivité électrique, leur réactivité au CO₂ et leur résistance mécanique sont liées aux propriétés optiques des formes de carbone. La porosité du coke est fixée par les matières volatiles piégées dans la phase plastique pendant la solidification. La porosité du coke dépend tant des propriétés de la houille d'origine que des paramètres de la pyrolyse. Le coke est obtenu par pyrolyse contrôlée de houilles bitumineuses

Le coke métallurgique est obtenu par pyrolyse contrôlée de houilles bitumineuses dans des installations appelée cokerie. L'industrie du coke est essentiellement liée à la production de fer et d'acier (90-95 % des disponibilités). Les principales exigences pour ce produit sont une résistance mécanique élevée et une faible réactivité au CO₂. Les propriétés du coke métallurgique ne correspondent pas aux exigences de la production du silicium et il est très peu utilisé. Il existe

cependant certains cokes réactifs spécialement produits pour l'électrométallurgie. Ces cokes sont parfois utilisés comme un complément en carbone selon le type et la qualité du produit disponible.

La texture poreuse des cokes est insensible à la vitesse de chauffe lors de l'entrée dans le four de réduction, leur structure ayant déjà été modifiée et stabilisée par la cokéfaction.

A.1.6.c Le char

Le char est un terme générique qui désigne le produit de la pyrolyse/carbonisation des combustibles solides qui ne passe pas par une étape plastique. Dans ce travail, le terme char est utilisé pour décrire le produit résultant de la pyrolyse des produits fossiles. Il peut également être produit à partir de houille cokéfiante pour des vitesses de chauffe très élevées. Le char est isotrope dans toutes ses propriétés alors que le coke est globalement anisotrope.

Certains chars à bas taux de cendres sont parfois utilisés comme un complément en carbone selon le type et la qualité du produit disponible.

A.1.6.d Le coke de pétrole

Le coke de pétrole est un coproduit des raffineries de pétrole. Il est produit par un procédé d'amélioration des coupes très lourdes de pétrole (en général les résidus de la distillation sous vide) : la cokéfaction, qui permet d'en extraire des hydrocarbures légers. Le résidu obtenu, le coke de pétrole, se présente sous forme solide et se compose principalement de carbone, avec très peu d'hydrogène et des quantités importantes de polluants (soufre, métaux lourds).

Le coke de pétrole n'est pas un bon réducteur pour la production de silicium, en raison notamment de sa faible réactivité et de sa forte teneur en soufre (gênant pour l'environnement). Cependant, du fait de son prix attractif (120 – 170 €/tonne) et de l'intérêt qu'il peut présenter en raison de son faible niveau en certaines impuretés (B par exemple), il est fréquemment utilisé en complément d'autres réducteurs dans la charge des fours, sans pouvoir dépasser 300 kg de coke de pétrole par tonne de silicium.

Lorsque le coke de pétrole est introduit dans le four, la montée en température brutale provoque un dégagement de soufre. Ce dégagement modifie la porosité des cokes de pétrole car aucun réseau microporeux n'existe en général pour faciliter ce dégagement.

A.1.6.e Le charbon de bois

Le charbon de bois est produit par pyrolyse/carbonisation de bois en l'absence d'oxygène. La carbonisation de bois permet d'obtenir trois produits : un résidu solide carboné (le charbon de bois), une fraction de gaz condensable ou matières volatiles et des gaz incondensables (CO, CO₂, H₂, etc.).

Les caractéristiques physico-chimiques du charbon de bois (composition chimique, texture et structure) dépendent des conditions de pyrolyse, de la nature du bois d'origine et du type de réacteur utilisé. Le charbon de bois est le réducteur le plus réactif dans les fours de réduction. Il possède une bonne résistivité électrique, ce qui est un avantage pour le procédé. Le charbon de bois a une faible teneur en éléments Fe, Ti, et B, mais des teneurs élevées en P et Mn. Cependant, sa faible résistance mécanique et son prix élevé (200 – 250 €/tonne) sont un frein à son utilisation. Nous pouvons également citer ses propriétés hétérogènes, sa faible densité, les risques de réinflammation spontanée à basse température et son comportement hygroscopiques dans des environnements humides.

Très peu d'informations sont disponibles sur les caractéristiques des charbons de bois adaptées à la production du silicium, ou sur les paramètres de production associés.

A.1.6.f Les plaquettes de bois

Le bois est constitué d'environ 50% de carbone. Les plaquettes de bois sont ajoutées aux mélanges de réducteurs afin d'augmenter la perméabilité de la charge des fours, permettant de mieux distribuer les gaz dans le four et de minimiser les effets de soufflards. La présence de bois augmente de plus la résistivité électrique de la charge [8].

Lorsque le bois est chargé au sommet de la charge dans le four de réduction, subit à la fois une combustion et une pyrolyse/carbonisation. Cette pyrolyse/carbonisation très rapide produit d'abondantes matières volatiles et un charbon de bois de mauvaise qualité pour le procédé [18]. Comme pour les houilles, les détails de cette conversion sont méconnus.

Annexe B Test « SINTEF SiO-reactivity »

Le test « SINTEF SiO-reactivity test » a été développé dans les années 70 et a été amélioré progressivement. Il est fréquemment cité dans la littérature concernant l'industrie du silicium. Une description détaillée est fournie par Tuset et Raaness [25] et Lindstad, et al. [26].

B.1 Principe du test « SINTEF SiO-reactivity »

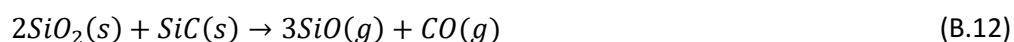
Le test consiste à faire passer un mélange de SiO, CO et Ar au travers d'un lit de réducteurs à 1650 °C et d'évaluer la vitesse de blocage de la réaction (B.13). Un schéma de principe du test est présenté Figure B.7.

Les réducteurs à analyser sont séchés puis broyés et tamisés à la granulométrie [4- 9,5] mm. Ils sont ensuite carbonisés à 1200 °C pendant 20 minutes pour les houilles et coke, et à 900 °C pour les charbons de bois afin de retirer les matières volatiles résiduelles et de reproduire les conditions d'entrée de ceux-ci dans le four à arcs électriques. Ils sont ensuite broyés et tamisés une nouvelle fois à la granulométrie [4 - 6,35] mm. Un lit de réducteur de 20 cm³ est utilisé.

Le test est conduit dans un four à résistances sous vide en graphite, comprenant 3 sections distinctes :

- Le générateur de SiO

Le SiO est généré selon la réaction (B.12) par un mélange de sable (SiO₂) et de carbure de silicium (SiC) bouletés ensemble et chauffé à 1650 °C. Le gaz produit contient 13,5 % de SiO et 4,5 % de CO. Ces proportions résultent de la constante d'équilibre de la réaction à 1650 °C. Les 82 % restant correspondent à l'Ar utilisé comme gaz vecteur.



- La chambre de réaction

Le mélange gazeux produit dans le générateur passe à travers le lit de réducteurs contenus dans la chambre de réaction et réagit selon la réaction :



Lorsque le gaz SiO réagit avec le réducteur, du CO est produit selon la réaction (B.13). Une consommation intégrale du SiO entraîne une concentration en CO de 18 % dans les gaz

d'échappement. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, le SiO ne réagit plus complètement et la concentration en CO dans les gaz d'échappement diminue.

- La chambre de condensation

Après avoir passé la chambre de réaction, les gaz produits arrivent dans la chambre de condensation où ils sont refroidis. La chambre de condensation est remplie de tubes en alumine offrant une surface d'échange importante permettant au SiO n'ayant pas réagi de condenser selon la réaction :



Finalement, après passage à travers une série de filtres, le gaz est analysé pour sa teneur en CO à l'aide un analyseur infrarouge.

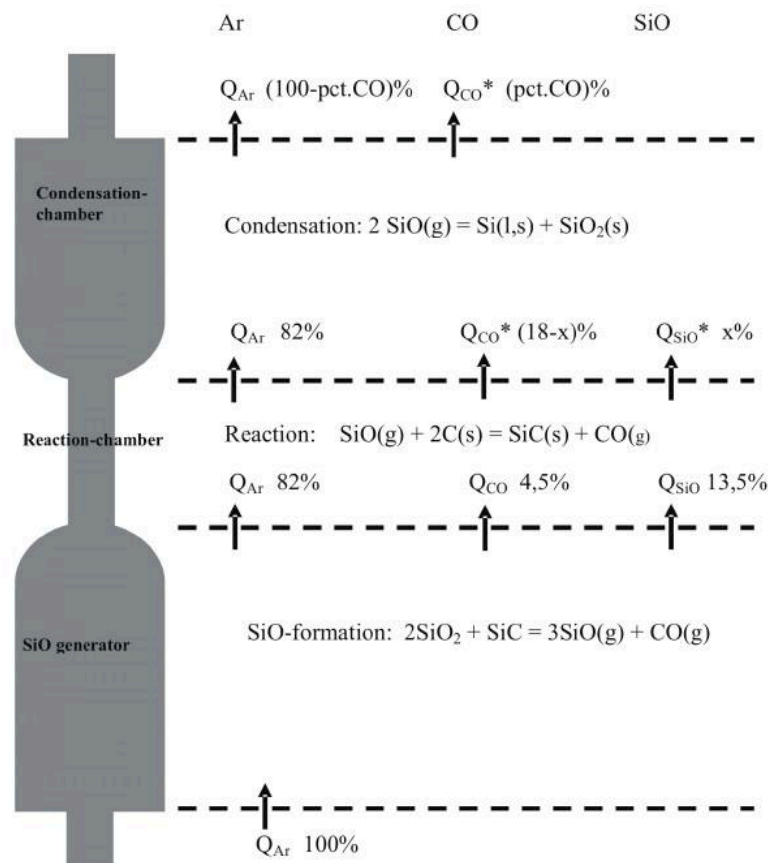


Figure B.7 : Schéma de principe du test « SINTEF SiO-reactivity » [26].

Quand le réducteur réagit avec SiO, il se forme du SiC, comme indiqué précédemment. Ce SiC bloque éventuellement la surface de réaction. La vitesse du blocage de la surface peut alors être utilisée comme indication de la réactivité vis-à-vis de SiO.

La composition en CO des gaz effluents est constamment mesurée. Une consommation intégrale du SiO par le réducteur au début du test entraîne une concentration en CO de 18 % dans les gaz d'échappement. A mesure de l'avancement de la réaction, le SiO ne réagit plus complètement et la concentration en CO dans les gaz d'échappement diminue. Si un réducteur réactif est utilisé, cette diminution est rapide. A l'inverse, cette diminution est plus lente pour un réducteur faiblement réactif. La quantité de SiO passant sans réagir à travers le lit peut donc être calculée en fonction d'un temps donné.

B.2 Calcul de la réactivité et du taux de conversion des réducteurs

Le paramètre de réactivité dans le test est appelé $R_{10,corrected}$, il s'agit du volume de gaz SiO en ml qui n'a pas réagi en traversant le lit de réducteur durant la période où la concentration de CO dans les gaz effluents diminue de 18 à 10 % (Figure B.8).

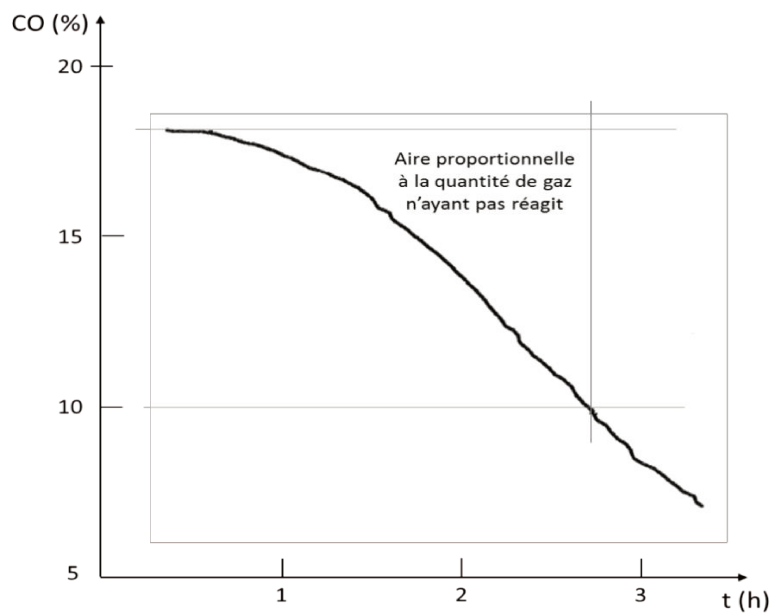


Figure B.8 : Quantification des résultats du test « SINTEF SiO-reactivity ».

La réactivité est calculée à partir de l'équation :

$$R_{10 \text{ corrected}} = \sum_{18 \rightarrow 10} \frac{Q_{Ar}(18 - \%CO)}{82 - 0,82 \%CO} \cdot \Delta t \quad (B.15)$$

où Q_{Ar} (ml/h) est le débit d'argon, %CO le pourcentage de CO dans les gaz d'échappement et la durée Δt (h) la période où la concentration de CO dans les gaz effluents diminue de 18 à 10 %. Une valeur

élevée de l'indice R_{10} indique une faible réactivité, alors qu'une valeur faible de celui-ci indique une haute réactivité.

Une partie du CO produit dans la chambre de réaction réagit avec le Si produit dans le condenseur selon la réaction :



La concentration de CO mesurée dans les gaz d'échappement sera donc plus faible que celle réellement produite dans la chambre de réaction. Dans la mesure où le degré de conversion augmente linéairement avec le temps, une concentration en CO corrigée peut être calculée :

$$\%CO_{corrected} = \left[1 + k_1 \left(\frac{t - t_{18\%}}{t_{end} - t_{18\%}} \right) \right] \cdot \%CO_{analysed} \quad (B.17)$$

où $t_{18\%}$ (h) est le temps au moment où le %CO descend en dessous de 18 %, t_{end} (h) le temps où le test s'arrête (%CO = 5,2) et k une constante déterminée expérimentalement égale à 0,21.

Certains réducteurs, même fortement réactifs, ne sont pas toujours complètement convertis en SiC. Pour comprendre pleinement le potentiel d'un réducteur particulier, il faut également mesurer le degré de conversion du carbone en SiC.

Les quantités de carbone total dans l'échantillon calciné avant l'essai $C_{1,total}$ et après essai $C_{2,total}$, ainsi que la quantité de carbone libre dans l'échantillon après l'essai $C_{2,free}$ sont déterminées dans le cadre du test. Le degré de conversion X du réducteur peut alors être calculé selon l'équation suivante :

$$X = \frac{2(C_{2,total} - C_{2,free}) \cdot m_2}{C_{1,total} \cdot m_1} \cdot 100 \quad (B.18)$$

où m_1 (g) est la masse du réducteur avant l'essai et m_2 (g) la masse du réducteur après l'essai.

B.3 Classification des réducteurs en fonction de leur réactivité

Sur la base des nombreux tests effectués au fil des années, une classification des différents matériaux carbonés basée sur la réactivité vis-à-vis du gaz SiO a été proposée. Cette classification est illustrée Figure B.9. Selon Tuset et Raaness [25] et Lindstad, et al. [26], les résultats du test « SINTEF SiO-reactivity » sont considérés comme représentatifs du comportement des réducteurs dans l'industrie.

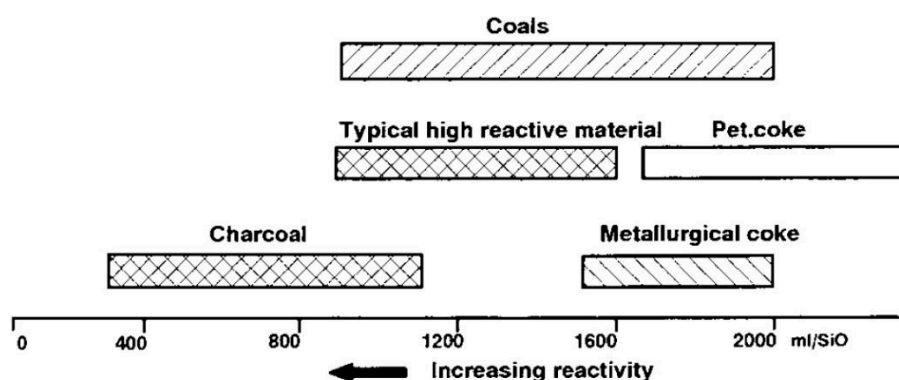


Figure B.9 : Echelle de réactivité du test « SINTEF- SiO reactivity » pour différents types de réducteurs [25].

Annexe C Courbes de fonctionnement caractéristiques du réacteur pilote de pyrolyse

Les profils de montée en température des essais de carbonisation réalisés pour différentes conditions opératoires sont présentés ci-après.

C.1 Débit d'azote en chauffe

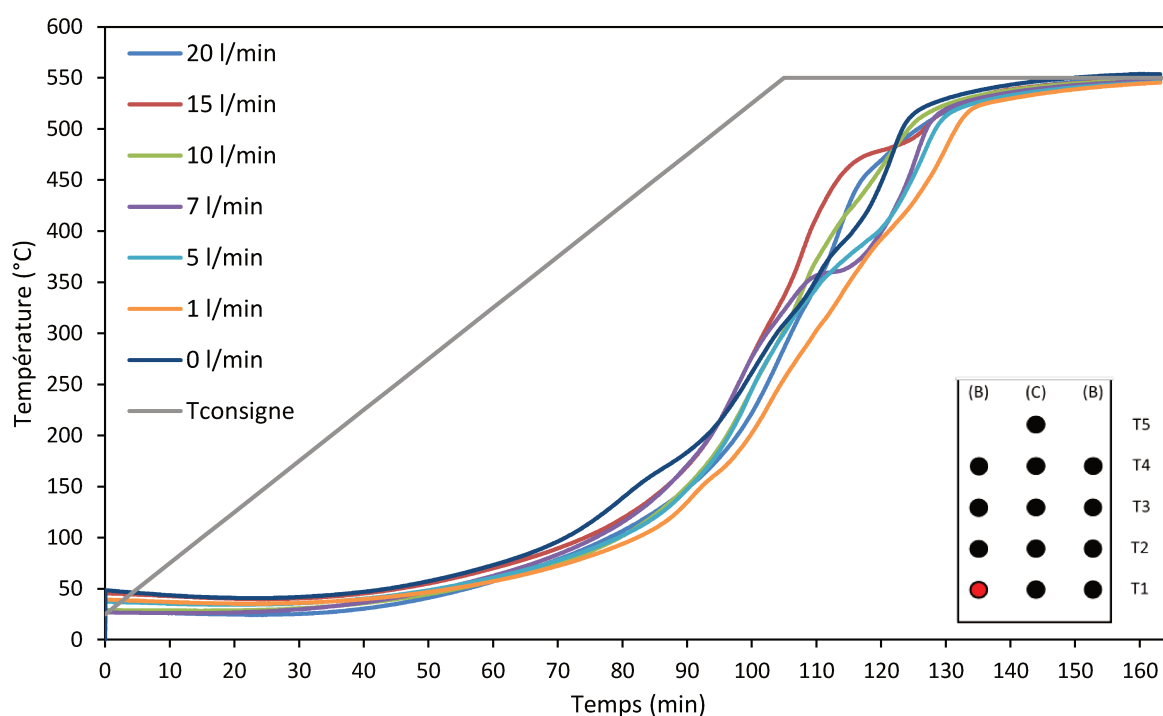


Figure C.10 : Evolution des températures au point T1B de la charge en fonction du temps ($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{cons} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).

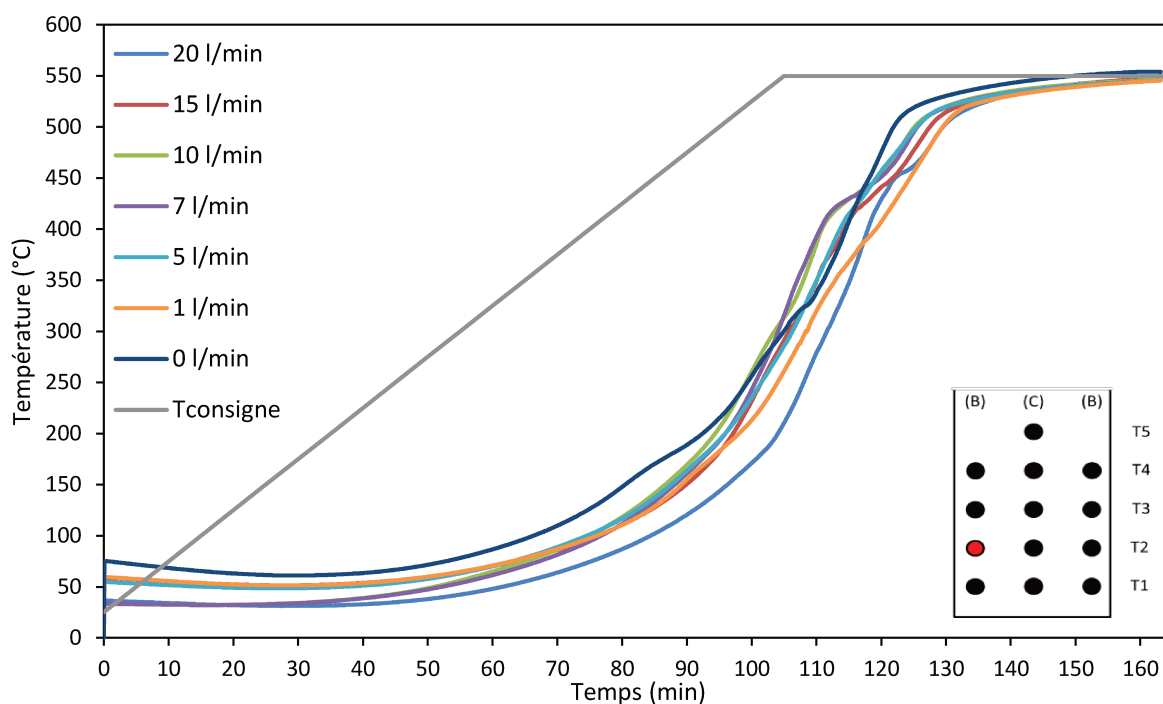


Figure C.11 : Evolution des températures au point T2B de la charge en fonction du temps ($T_{cons} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{résist} = 5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; Q_{N_2} variable).

C.2 Vitesse de refroidissement dans la charge

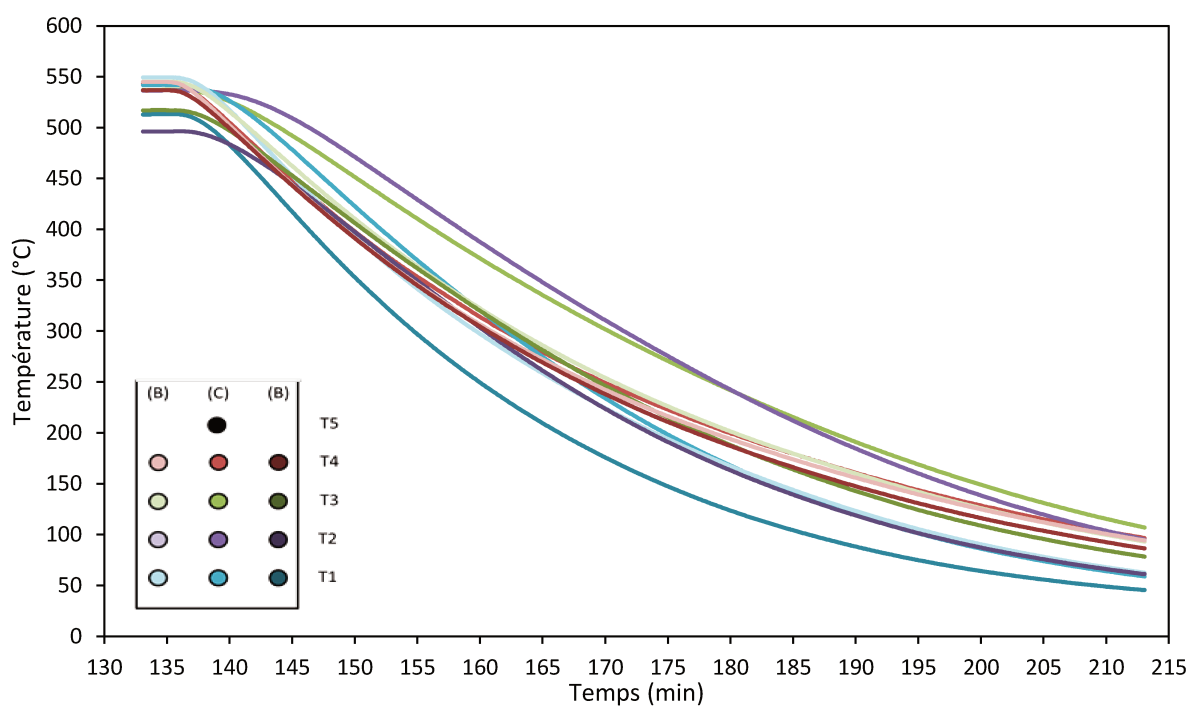


Figure C.12 : Evolution des températures au sein de la charge pendant le refroidissement ($Q_{ref} = 5\text{ Nl.min}^{-1}$).

Annexe D Isotherme d'adsorption N₂ des charbons

Les isothermes d'adsorption à l'azote des charbons d'Epi et d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse sont présentées ci-après. L'augmentation rapide du volume adsorbé dans les basses pressions relatives est caractéristique des isothermes de type I et indique des échantillons fortement microporeux.

D.1 Isotherme d'adsorption N₂ des charbons d'Epi de d'Eglo produits pour différentes conditions de pyrolyse

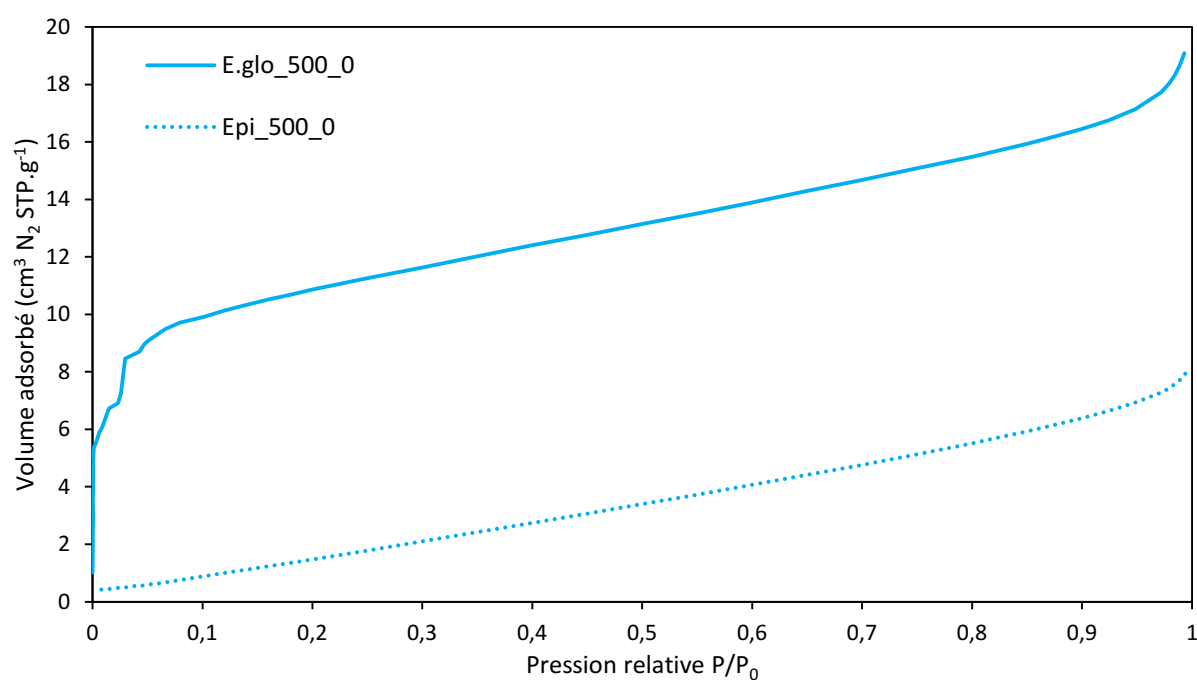


Figure D.13 : Isotherme d'adsorption N₂ des charbons Epi_500_0 et E.glo_500_0.

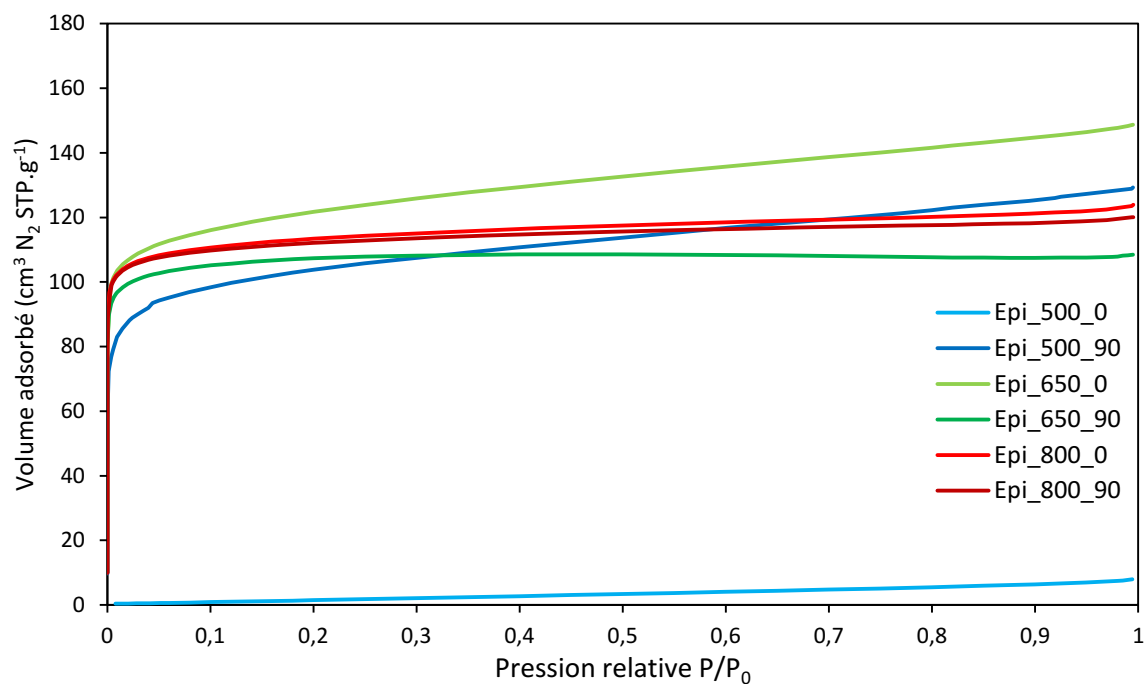


Figure D.14 : Isotherme d'adsorption N_2 des charbons d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.

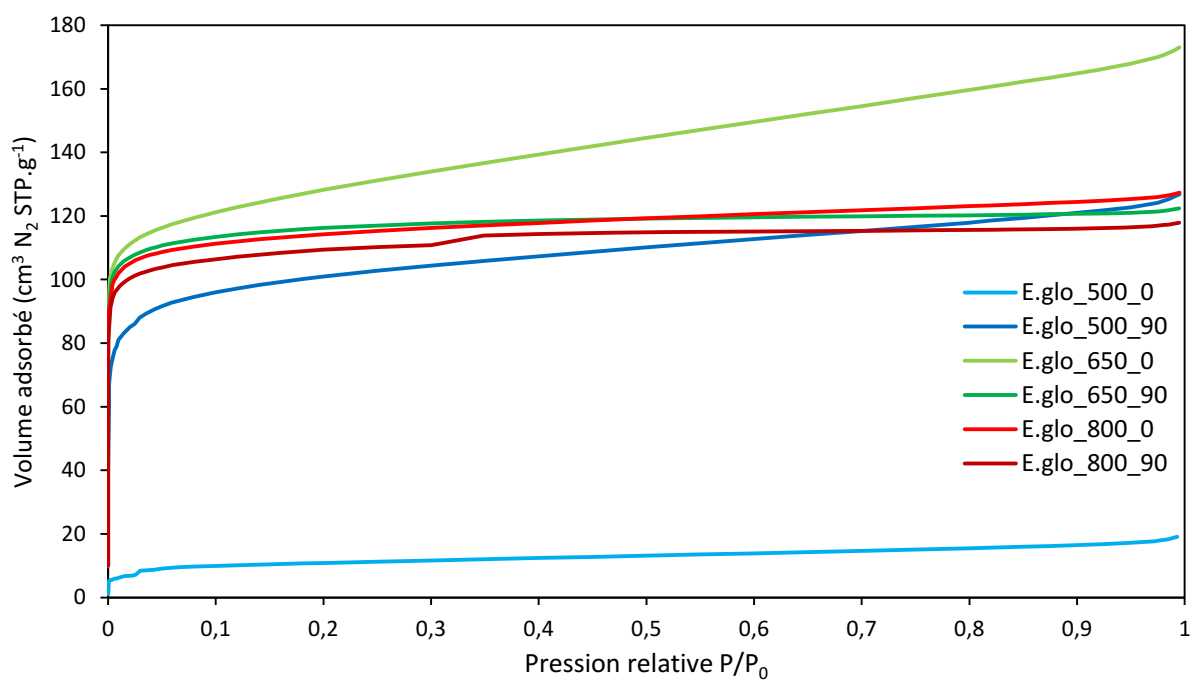


Figure D.15 : Isotherme d'adsorption N_2 des charbons d'E.glo préparés produits pour différentes conditions de pyrolyse.

D.2 Isotherme d'adsorption N₂ des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination

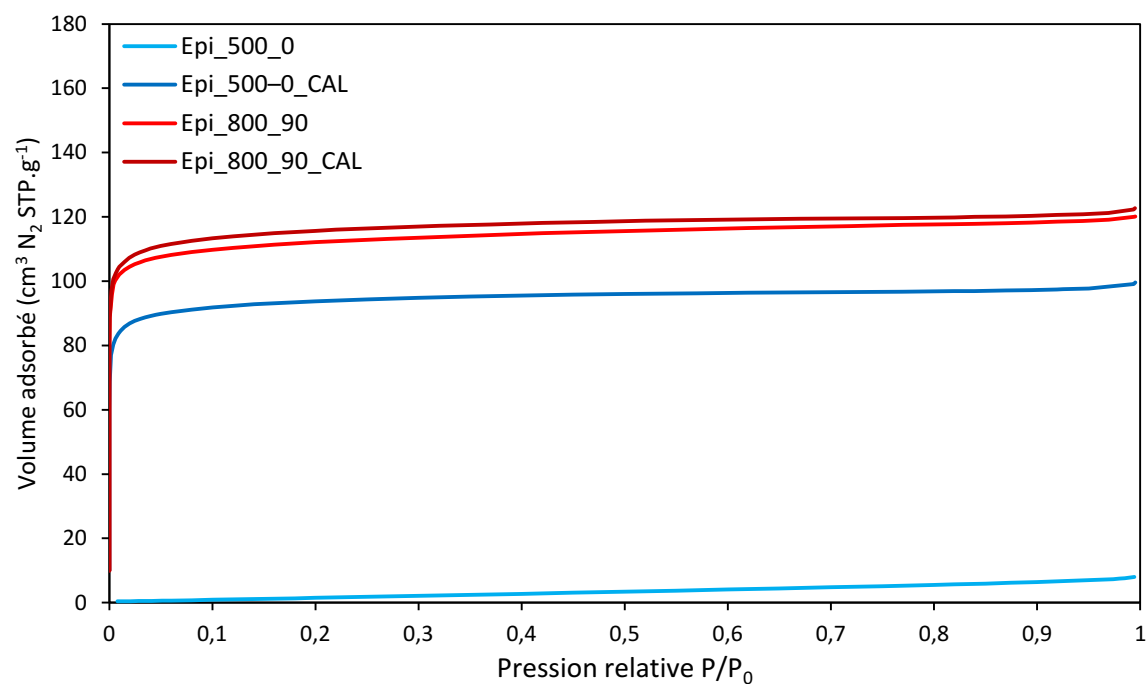


Figure D.16 : Isotherme d'adsorption N₂ des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.

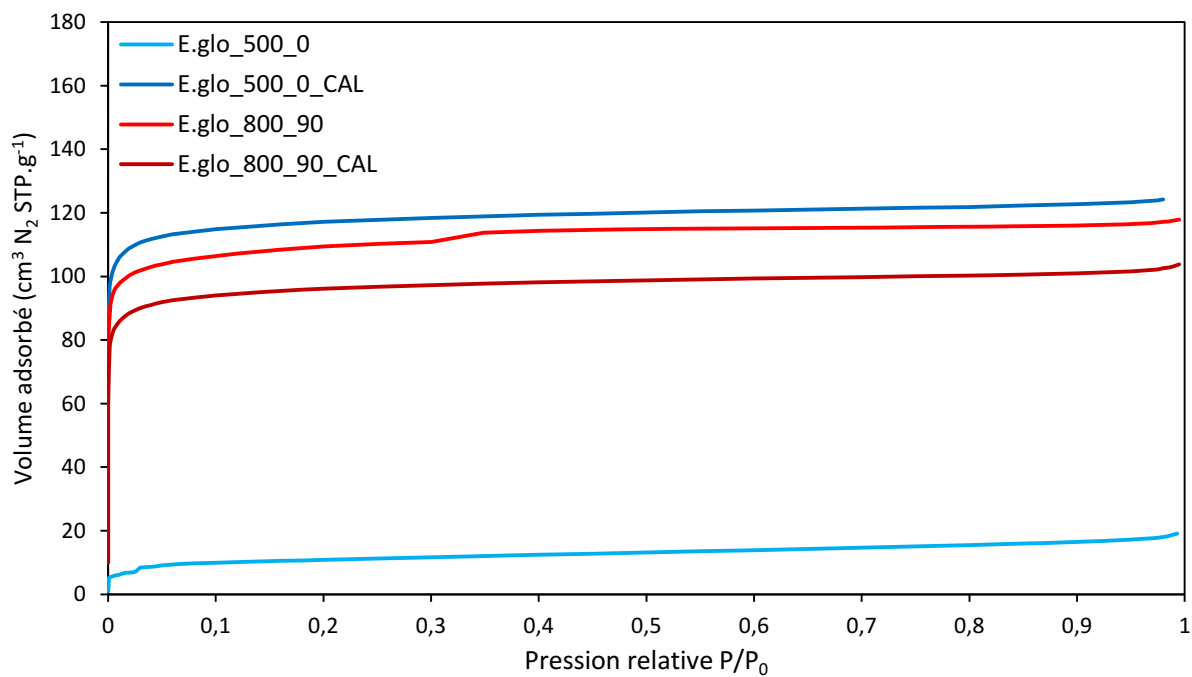


Figure D.17 : Isotherme d'adsorption N₂ des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.

Annexe E Distribution poreuse cumulée des charbons

déterminée par porosimétrie au mercure

La distribution en tailles des pores des charbons produits pour différentes conditions de pyrolyse et différentes essences de bois a été déterminée par porosimétrie au mercure dans la gamme 200 – 0,01 μm . Les courbes de distribution cumulée sont présentées ci-après.

E.1 Distribution poreuse cumulée des charbons d'Epi de d'Eglo produits pour différentes conditions de pyrolyse

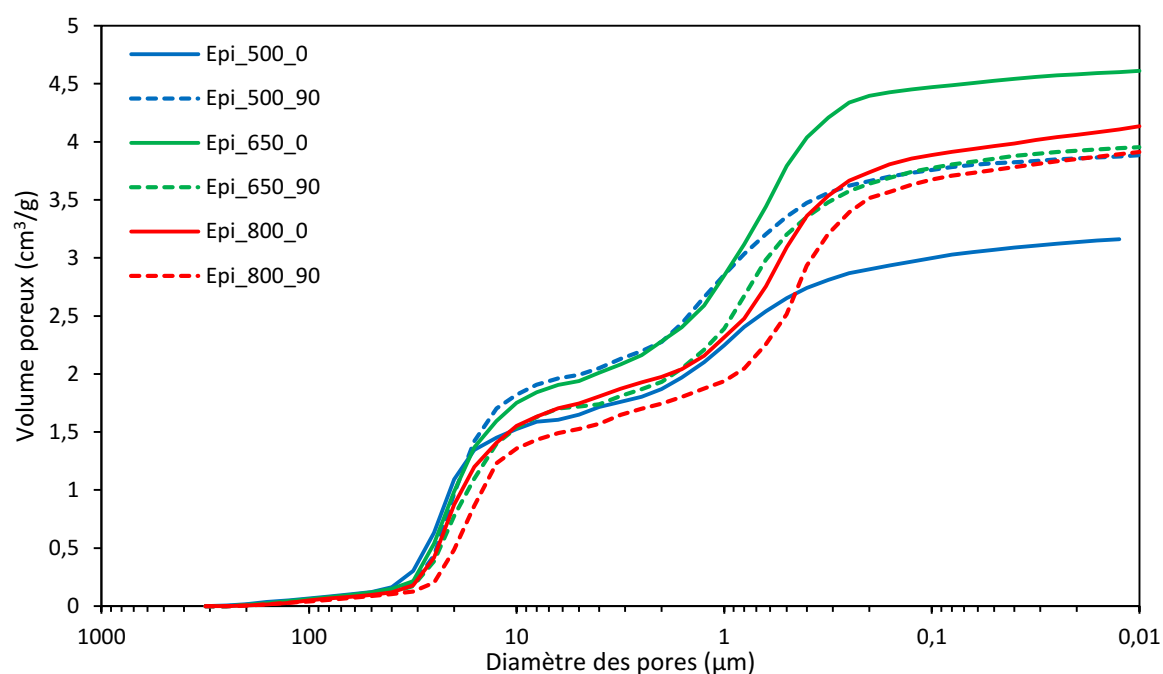


Figure E.18 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons de bois d'Epi produits pour différentes conditions de pyrolyse.

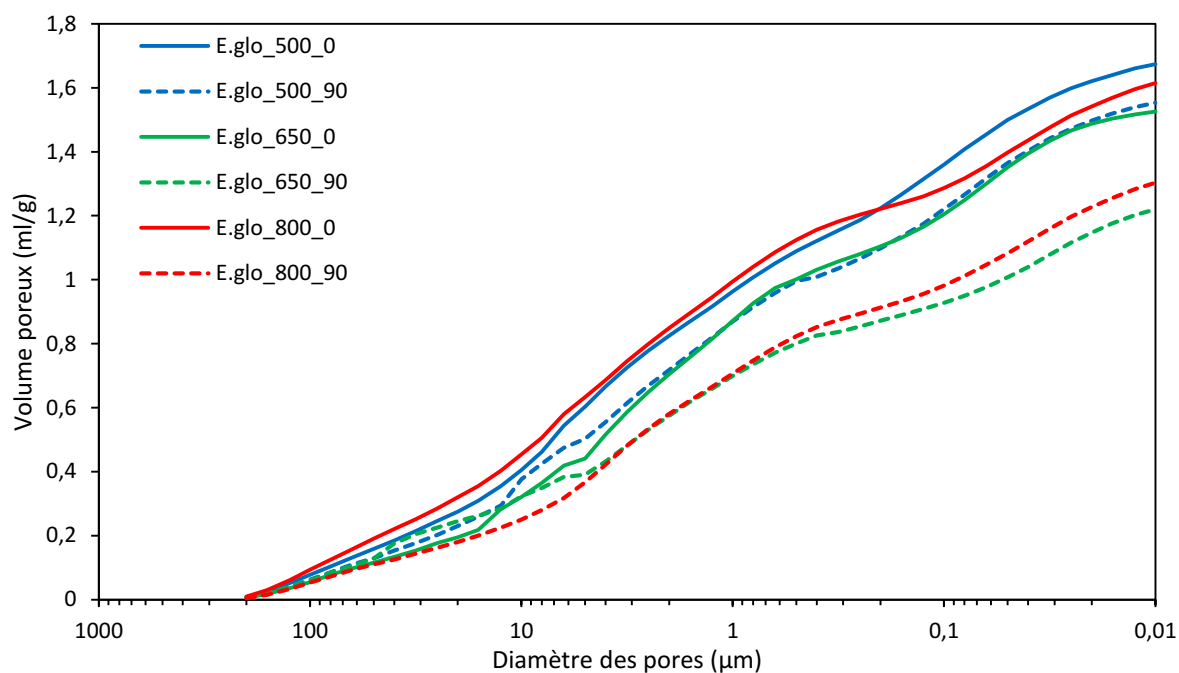


Figure E.19 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons de bois d'E.glo produits pour différentes conditions de pyrolyse.

E.2 Distribution poreuse cumulée des charbons d'Epi et d'E.glo avant et après calcination

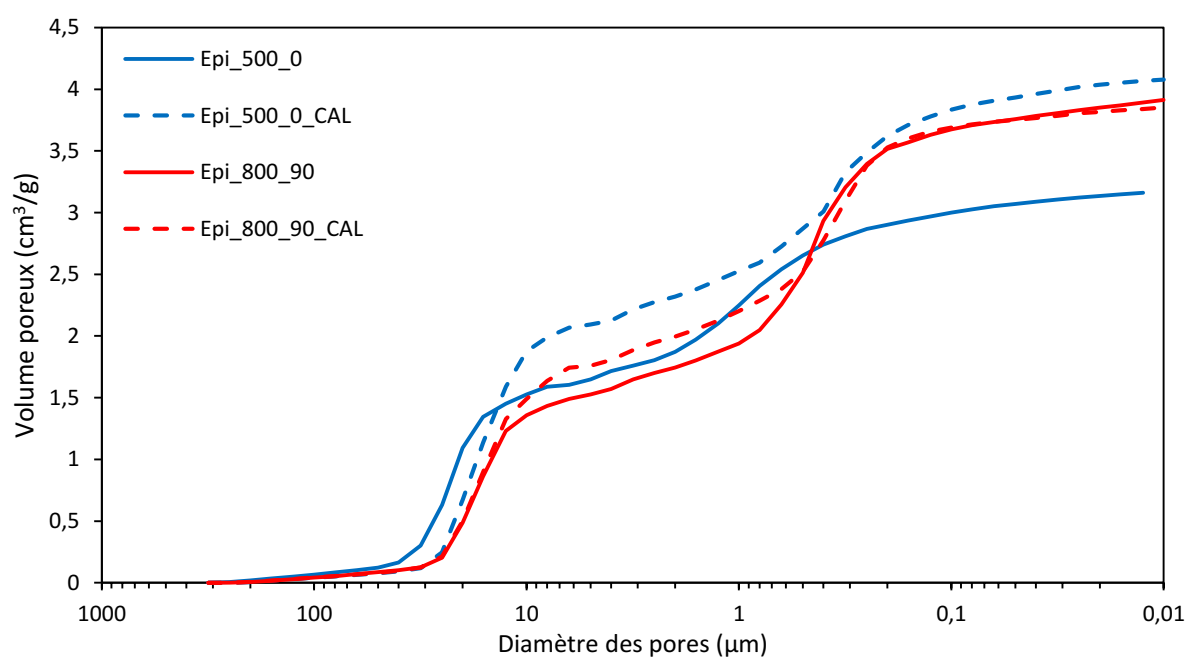


Figure E.20 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons Epi_500_0 et Epi_800_90 avant et après calcination.

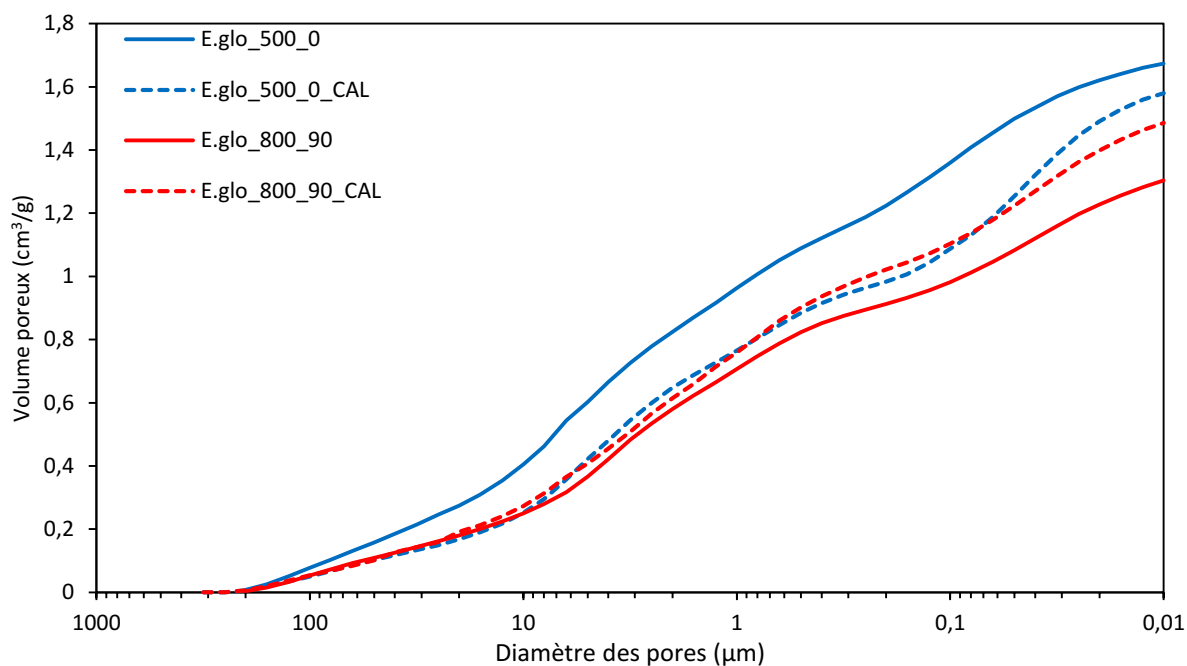


Figure E.21 : Distribution cumulée en taille des pores des charbons E.glo_500_0 et E.glo_800_90 avant et après calcination.

E.3 Distribution poreuse cumulée des charbons produits pour différentes essences de bois

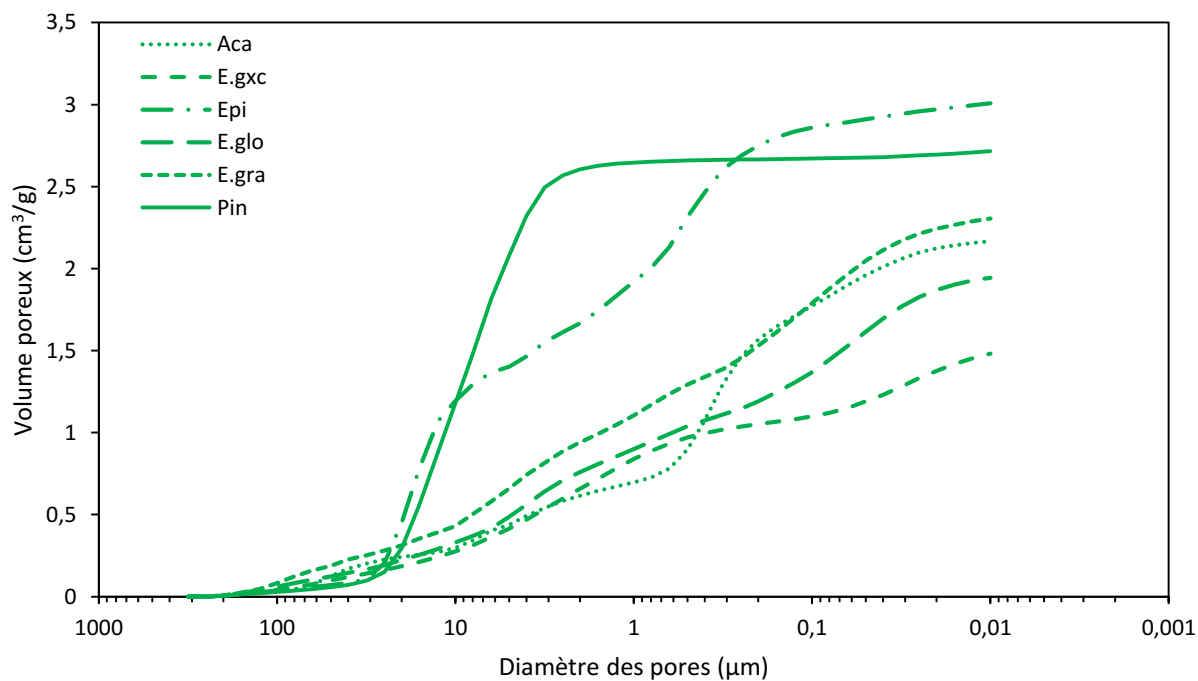


Figure E.22 : Distribution cumulée en taille des charbons produits à 700 °C sans temps de séjour pour différentes essences.

Annexe F Distribution granulométrique des charbons après les essais mécaniques

Les distributions granulométriques bois après les essais mécaniques des charbons produits pour différentes conditions de pyrolyses et différentes essences de sont présentées ci-après.

F.1 Distribution granulométrique des charbons d'Epi de d'Eglo après les essais de compression

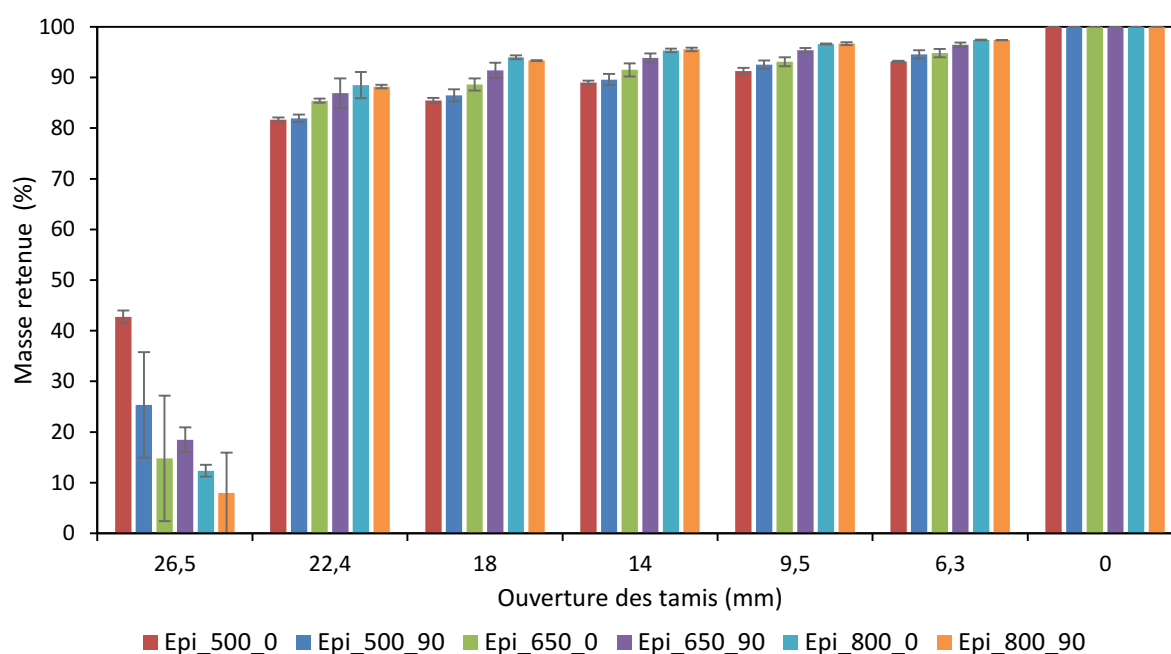


Figure F.23 : Distribution granulométrique cumulée des charbons d'Epi après les essais de compression.

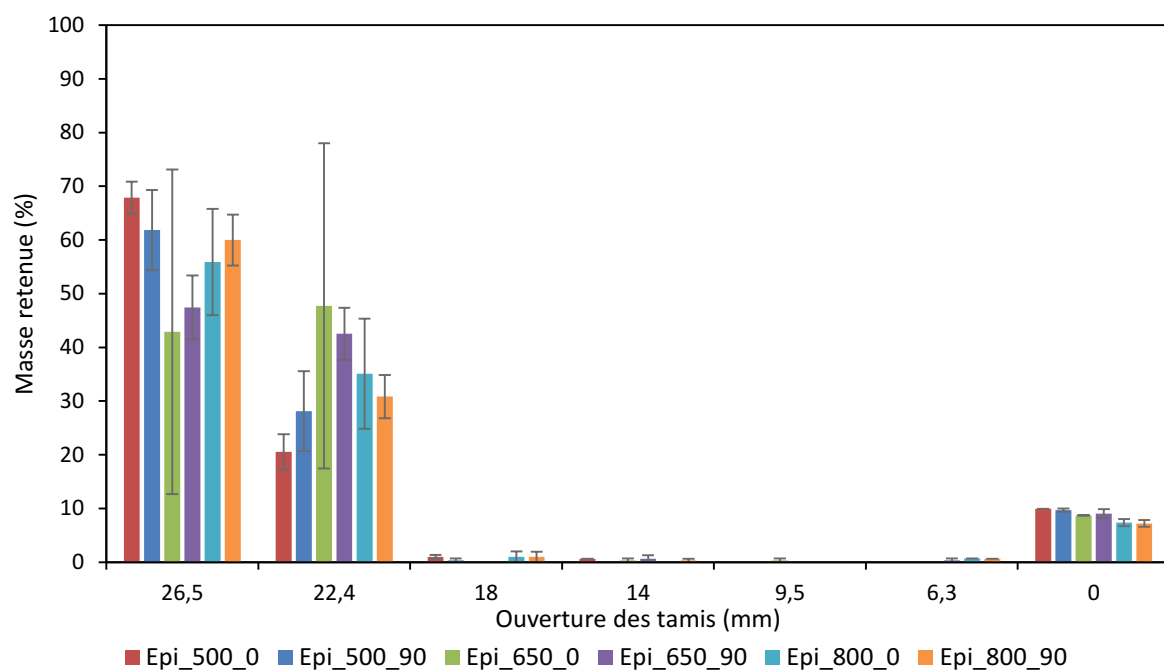


Figure F.24 : Distribution granulométrique discrète des charbons d'Epi après les essais de compression.

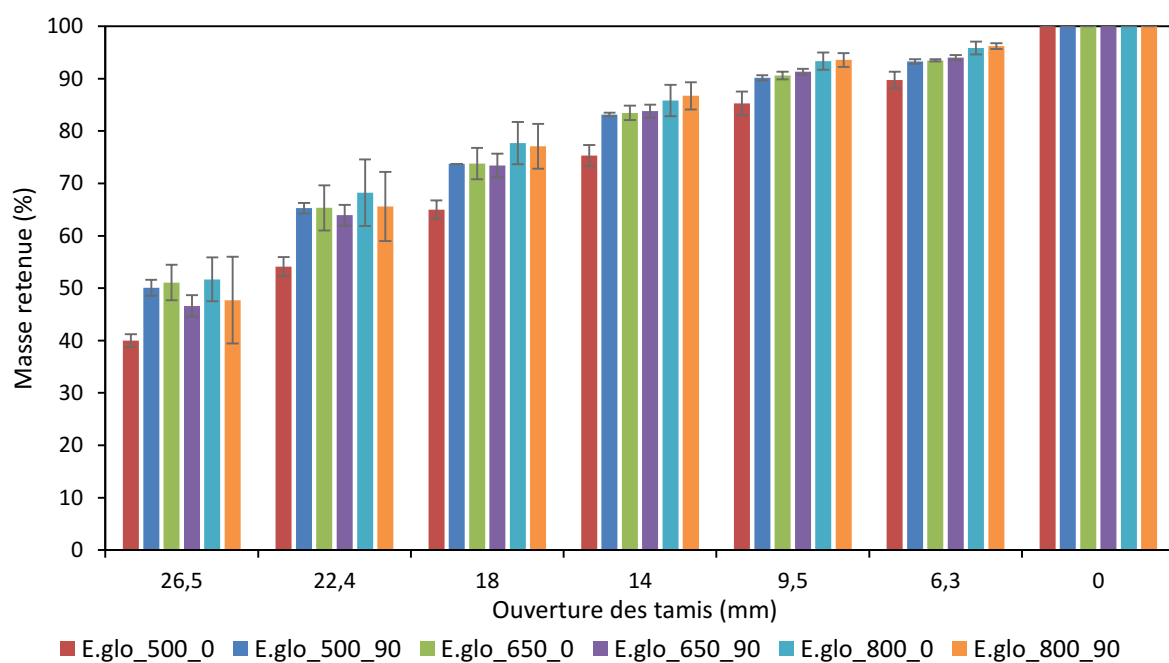


Figure F.25 : Distribution granulométrique cumulée des charbons d'E.glo après les essais de compression.

Distribution granulométrique des charbons après les essais mécaniques

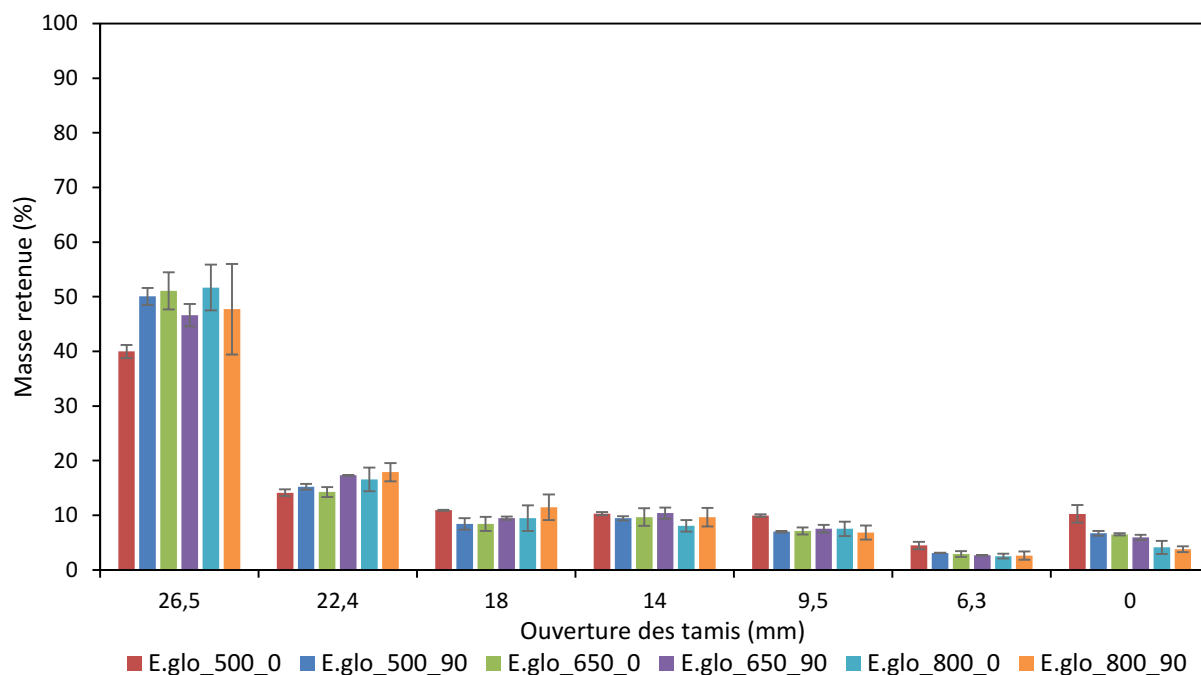


Figure F.26 : Distribution granulométrique discrète des charbons d'E.glo après les essais de compression.

F.2 Distribution granulométrique des charbons d'Epi de d'Eglo produits après les essais de friabilité

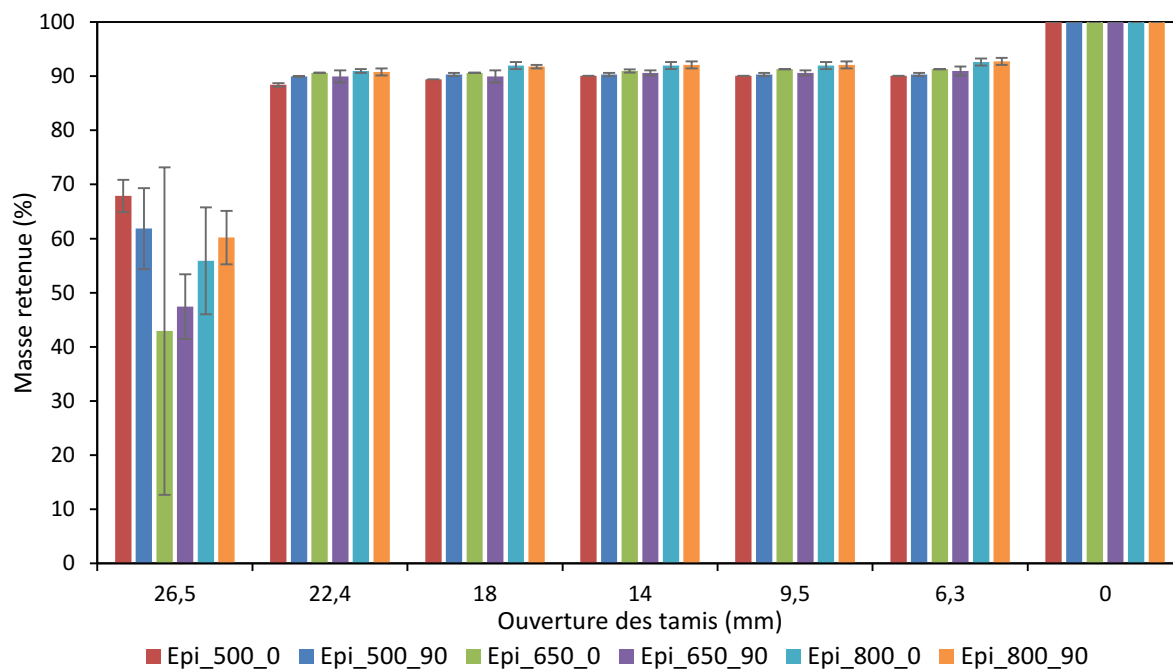


Figure F.27 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois d'Epi après les essais de friabilité.

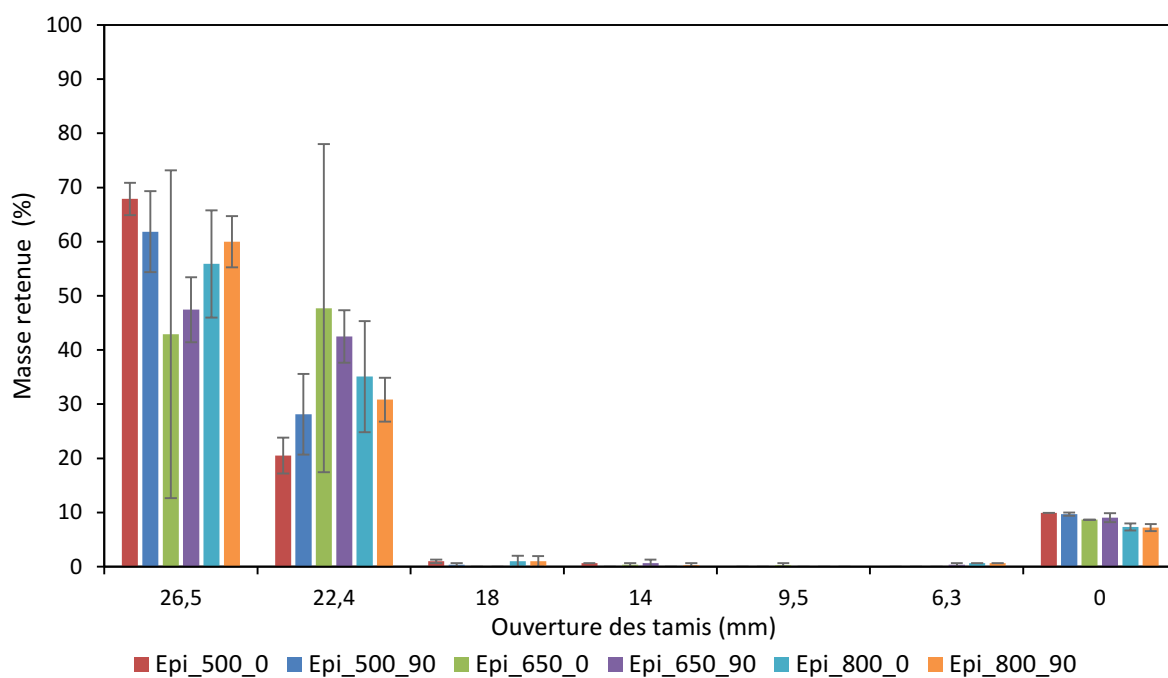


Figure F.28 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois d'Epi après les essais de friabilité.

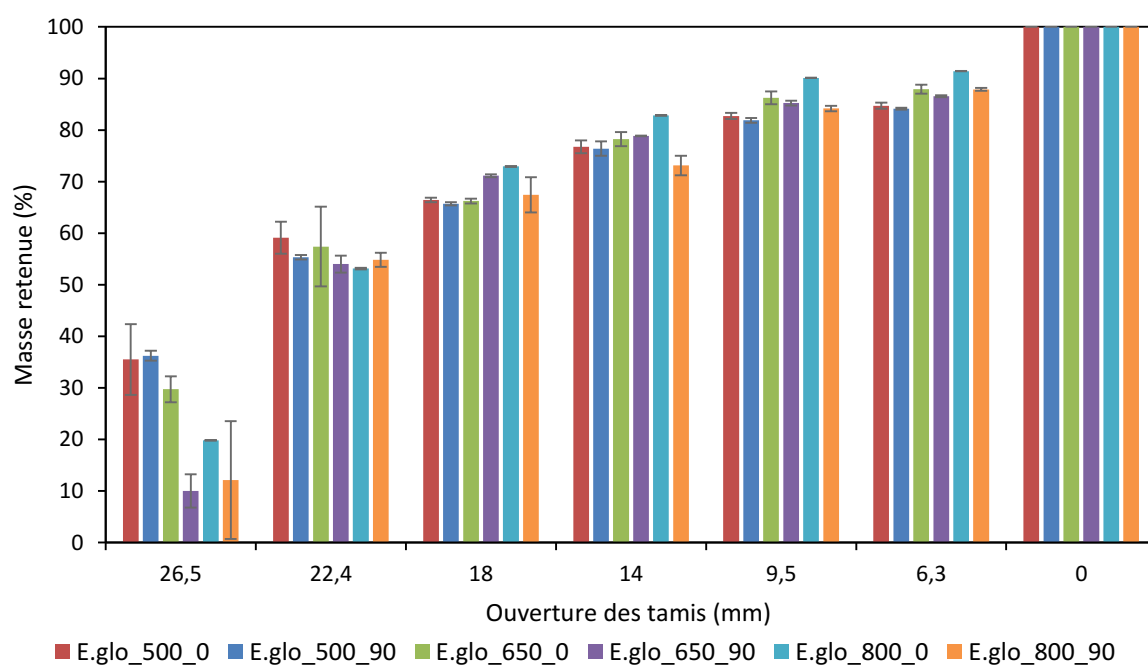


Figure F.29 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois d'E.glo après les essais de friabilité.

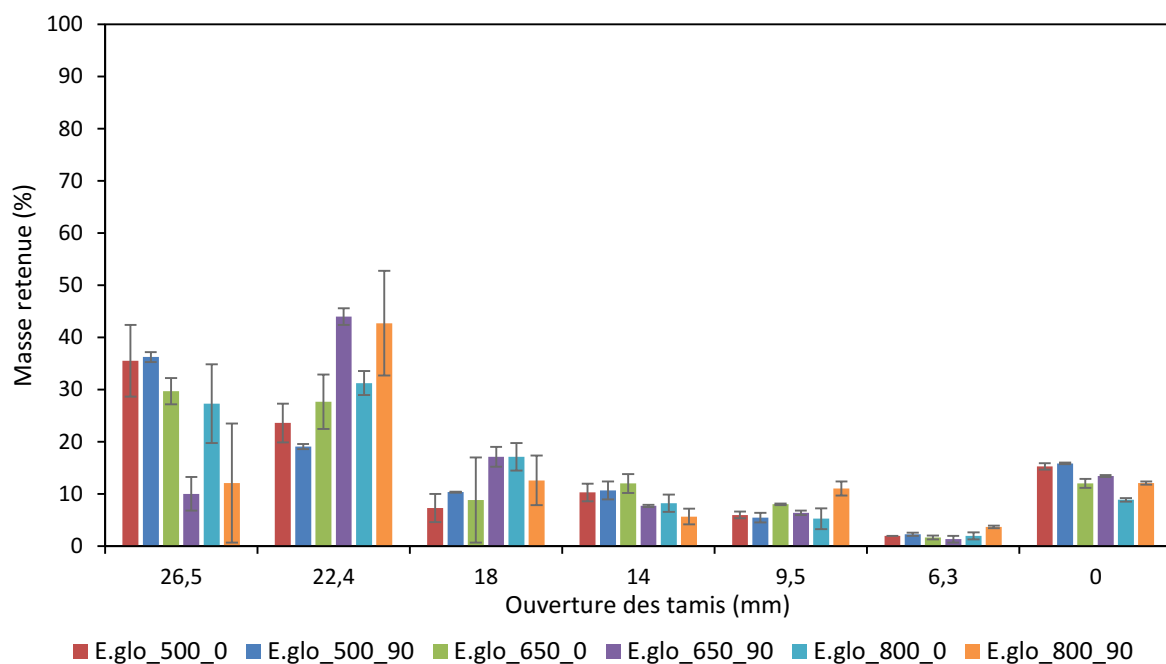


Figure F.30 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois d'E.glo après les essais de friabilité.

F.3 Distribution granulométrique des charbons produits pour différentes essences de bois après les essais de compression

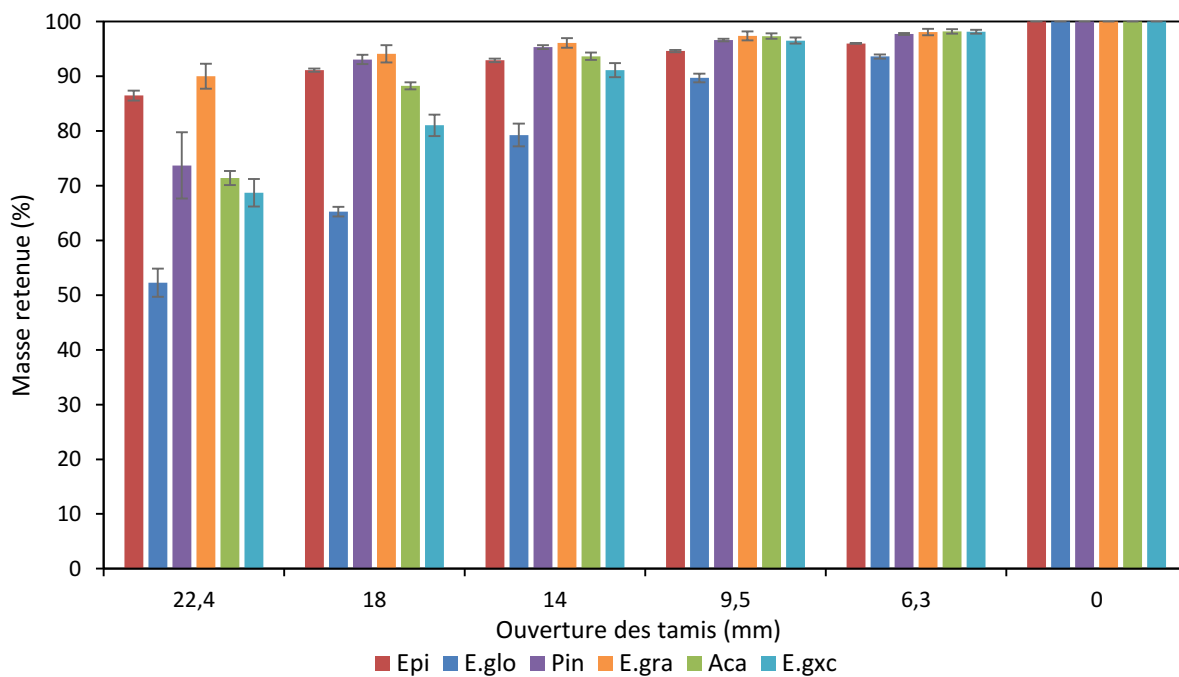


Figure F.31 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois après les essais de compression.

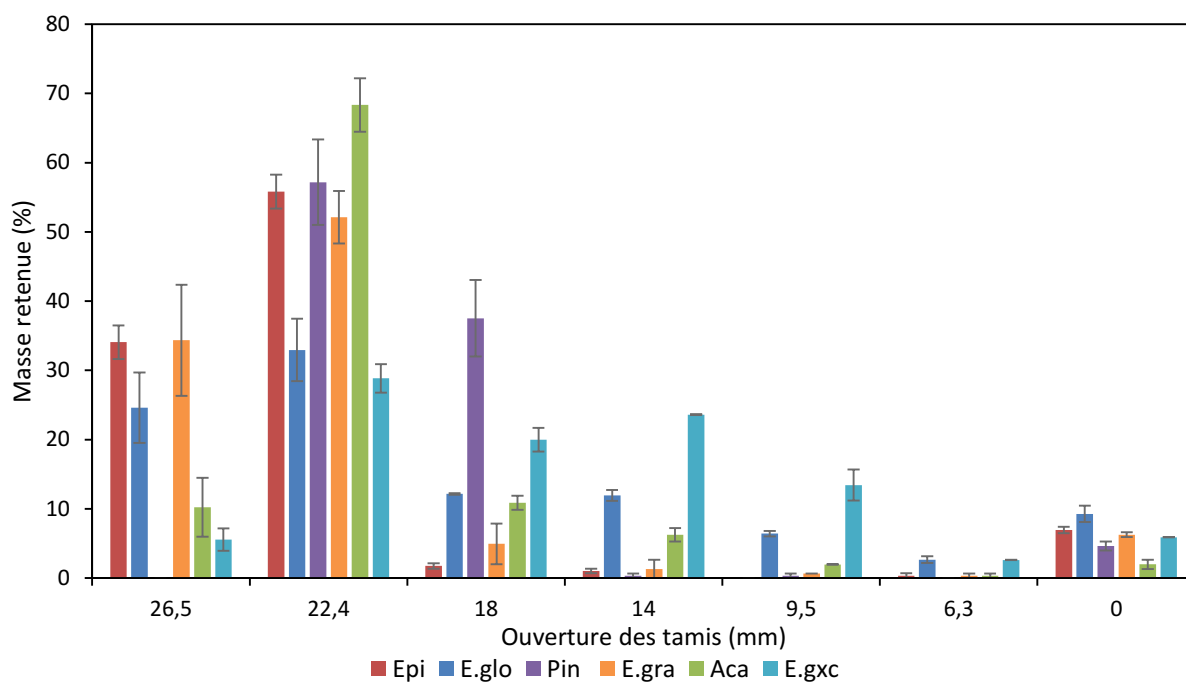


Figure F.32 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois après les essais de compression.

F.4 Distribution granulométrique des charbons produits pour différentes essences de bois après les essais de friabilité

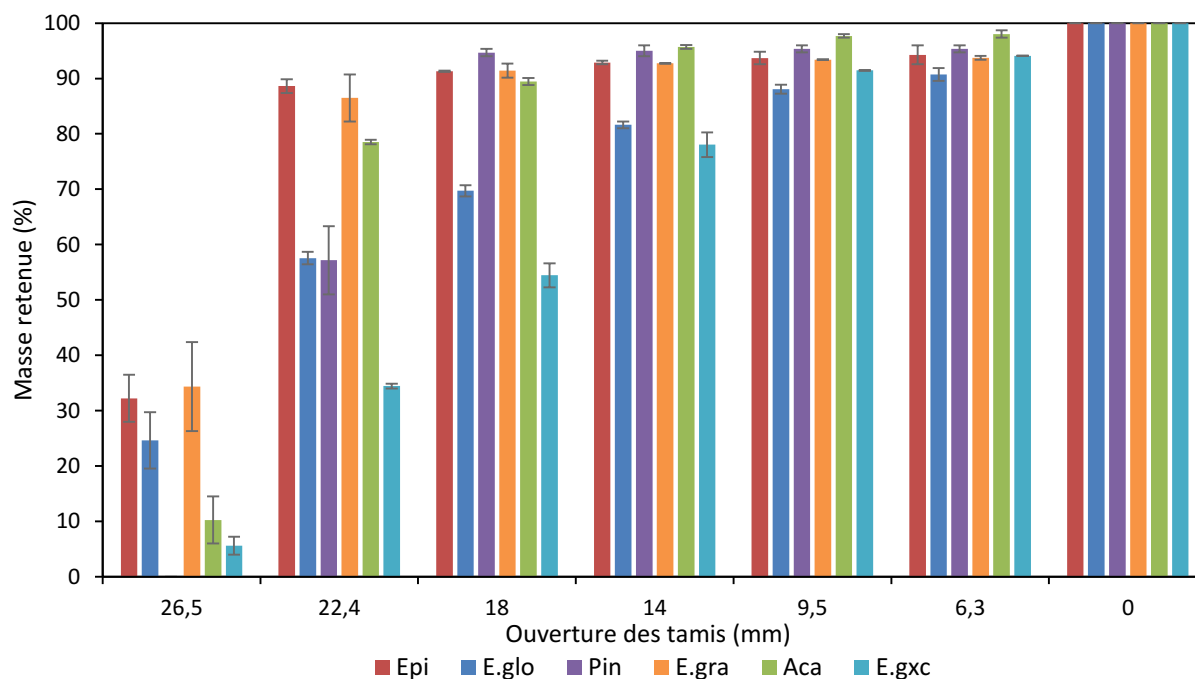


Figure F.33 : Distribution granulométrique cumulée des charbons de bois après les essais de friabilité.

Distribution granulométrique des charbons après les essais mécaniques

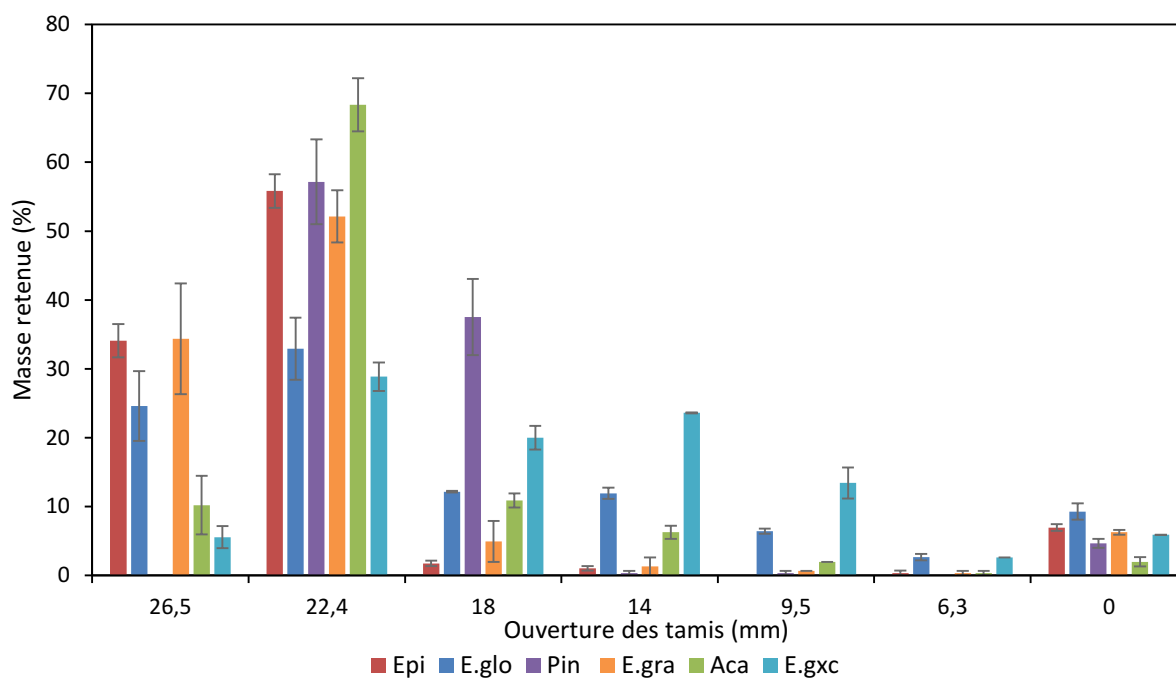


Figure F.34 : Distribution granulométrique discrète des charbons de bois après les essais de friabilité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] CRU, *Silicon Metal Market Outlook, April 2018*, 2018.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), in, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2006.
- [3] J.d. Oliveira, P. Gomes and M.d. Almeida, *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. Belo Horizonte: CETEC*, (1982) 39.
- [4] A. Schei, J.K. Tuset and H. Tveit, *Production of high silicon alloys*, Tapir Trondheim, Norway, 1998.
- [5] M. Tangstad and M. Gasik, in *Handbook of Ferroalloys*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013, p. 179.
- [6] B. Andresen, *Operational aspects of the metallurgical silicon process*, at: Silicon for the chemical and solar industry XIII, Kristiansand, Norway, June 13-16 2016.
- [7] I. Kero, S. Grådahl and G. Tranell, *Jom*, 69, (2017) 365.
- [8] V. Sahajwalla, M. Dubikova and R. Khanna, *Reductant characterisation and selection: implications for ferroalloys processing*, at: INFACON X, Cape Town, South Africa, 1-4 February 2004.
- [9] P.L. Kallfelz, Use of charcoal in silicon production, ELKEM ASA, Silicon Division, Internal report, 2001.
- [10] V. Myrvågnes, Analyses and characterization of fossil carbonaceous materials for silicon production, Ph.D. thesis Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Sciences and Technology, 2008.
- [11] E.H. Myrhaug, Non-fossil reduction materials in the silicon process—properties and behaviour, Ph.D. thesis Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Sciences and Technology, 2003.
- [12] C.J. Szymkowski and J.M. Bultitude-Paull, *The production of high-quality silicon metal at Simcoa*, at: INFACON VI, Cape Town, South Africa, 8-11 March 1992.
- [13] J. Brosnan and D. Spratt, Silicon production by Simcoa Operations Pty Ltd at Kemerton, WA., Australasian Mining and Metallurgy, AusIMM, 1993.
- [14] H. Jalkanen and M. Gasik, in *Handbook of Ferroalloys*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013, p. 29.
- [15] Z. Nurmukhanbetov and L.P. Privalov, *Reducibility and electric resistance of carbonaceous materials within ferroalloy smelting processes*, at: INFACON XIII, Almaty, Kazakhstan, 9-13 June 2013.
- [16] P. Eidem, M. Tangstad and J. Bakken, *Metallurgical and materials transactions B*, 39, (2008) 7.
- [17] M. Subramanian and C.N. Harman, *Problems and Prospects of carbonaceous reducing agents in ferro alloys production*, at: Proceedings of the Seminar on Problems and Prospects of Ferro-Alloy Industry in India, NML, Jamshedpur, 24-26 October 1983.
- [18] F. Dubrous, Silicium et ferro-silicium, Ferropem, Document de référence, 1991.

-
- [19] S. Van Wesenbeeck, L. Wang, F. Ronsse, W. Prins, Ø. Skreiberg and M.J. Antal Jr, *Energy & Fuels*, 30, (2016) 7959.
 - [20] K. Weber and P. Quicker, *Fuel*, 217, (2018) 240.
 - [21] L. Wang, N. Alsaker, Ø. Skreiberg and B. Hovd, *Energy Procedia*, 142, (2017) 932.
 - [22] J. Safarian, G. Tranell and M. Tangstad, *Energy Procedia*, 20, (2012) 88.
 - [23] V. Dosaj, M. Kroupa and R. Bittar, in *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 2005.
 - [24] T. Videm Buø, R.J. Gray and R.M. Patalsky, *International Journal of Coal Geology*, 43, (2000) 243.
 - [25] J.K. Tuset and O. Raaness, *Reactivity of reduction materials for the production of silicon, silicon-rich ferroalloys and silicon carbide*, at: 34th Electric Furnace Conference, St louis, USA, January 1976.
 - [26] T. Lindstad, S. Gaal, S. Hansen and S. Prytz, *Improved SINTEF SiO-reactivity test*, at: INFACON XI, New Dehli, India, 18-21 February 2007.
 - [27] E.H. Myrhaug, J.K. Tuset and H. Tveit, *Reaction mechanisms of charcoal and coke in the silicon process*, at: INFACON X, Cape Town, South Africa, 1-4 February 2004.
 - [28] J.M. Paull and J.B. See, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 79, (1978) 35.
 - [29] D. Grosset-Bourbange and S. Sanchez-Rabat, Bilan des mesures de porosité sur les réducteurs (1999, 2000, 2001, 2002), Ferropem, Note Technique 8761, 2003.
 - [30] V. Myrvågnes and T. Lindstad, *The importance of coal-and coke properties in the production of high silicon alloys*, at: INFACON XI, New Delhi, India, 18-21 February 2007.
 - [31] E. Vogli, J. Mukerji, C. Hoffman, R. Kladny, H. Sieber and P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, (2001) 1236.
 - [32] J.-M. Qian, J.-P. Wang and Z.-H. Jin, *Materials chemistry and physics*, 82, (2003) 648.
 - [33] O. Raaness and R. Gray, *Coal in the production of silicon rich alloys*, at: INFACON VII, Trondheim, Norway, 11-14 June 1995.
 - [34] T. Videm Buø, *Reaction rate of reduction materials for the (ferro) silicon process*, at: INFACON VII, 11-14 June 1995.
 - [35] B. Monsen, M. Grønli, L. Nygaard and H. Tveit, *The use of biocarbon in the Norwegian ferroalloy production*, at: INFACON IX, Quebec City, Canada, 3-6 June 2001.
 - [36] L. Wang, B. Hovd, H.-H. Bui, A.M. Valderhaug, T. Videm Buø, R.G. Birkeland, Ø. Skreiberg and K.-Q. Tran, *Chemical Engineering Transactions*, 50, (2016) 55.
 - [37] C. Isbaex, *Influência da densidade do carvão vegetal na produção de Silício Metálico*, Master thesis Universidade Federal de Viçosa, 2014.
 - [38] R.C. Silveira, M.S. Lamas, M. Almeida, J.D. Prado, M.A. Cysne, A.J. Teixeira and H.C. Braga, *Silicon Metal Production at Eletrosilx Plant: Raw Material Control*, at: 53th Electric Furnace Conference, Orlando, USA, 12-15 November 1995.
 - [39] V. Strakhov, I. Surovtseva, D. Elkin, K. Elkin and A. Cherevko, *Coke and Chemistry*, 55, (2012) 172.

Références bibliographiques

- [40] R. Passas, Caractérisation de la morphologie des fibres de bois, Grenoble INP-Pagora, 2008, Web page, Date of access: November 2018.
- [41] E. Sjostrom, *Wood chemistry: fundamentals and applications*, Elsevier, 1993.
- [42] P. Rousset, Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la microparticule au bois massif, Ph.D. thesis ENGREF (AgroParisTech), 2004.
- [43] M. Milhé, Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu, Ph.D thesis Université de Perpignan, 2013.
- [44] W.O.S. Doherty, P. Mousavioun and C.M. Fellows, *Industrial Crops and Products*, 33, (2011) 259.
- [45] R. Miller and J. Bellan, *Combustion science and technology*, 119, (1996) 331.
- [46] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy*, 38, (2012) 68.
- [47] D. Mohan, C.U. Pittman and P.H. Steele, *Energy & Fuels*, 20, (2006) 848.
- [48] M.J. Antal and M. Grønli, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, (2003) 1619.
- [49] F.-X. Collard and J. Blin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, (2014) 594.
- [50] B. Babu, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, (2008) 393.
- [51] D. Briane and J. Doat, *Guide technique de la carbonisation. La fabrication du charbon de bois*, Edisud, Paris, France, 1985.
- [52] C. Guizani, Effects of CO₂ on the biomass pyro-gasification in High Heating Rate and Low Heating Rate conditions, Ph.D. thesis Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Chemical and Process Engineering, 2014.
- [53] A. Downie, A. Crosky and P. Munroe, *Biochar for environmental management: Science and technology*, (2009) 13.
- [54] M. Kumar and R.C. Gupta, *Journal of Materials Science*, 30, (1995) 544.
- [55] F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, E. Kobayashi and Y. Imamura, *Carbon*, 41, (2003) 3057.
- [56] J. Wildman and F. Derbyshire, *Fuel*, 70, (1991) 655.
- [57] K.S. Sing, *Pure and applied chemistry*, 57, (1985) 603.
- [58] X. Bertran, Comportement en milieu oxydant d'un composite carbone/carbone pour applications structurales entre 150 et 400° C dans l'aéronautique civile, Ph.D. thesis Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [59] A. Oberlin, *Chemistry and physics of carbon*, 22, (1989).
- [60] E.S. Noumi, J. Blin and P. Rousset, *Optimization of quality of charcoal for steelmaking using statistical analysis approach*, at: 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Rio de Janeiro, Brazil, August 25-28, 2014.
- [61] A. Oberlin, *Carbon*, 22, (1984) 521.
- [62] J. Bourke, M. Manley-Harris, C. Fushimi, K. Dowaki, T. Nunoura and M.J. Antal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007) 5954.

-
- [63] P. Bronsveld, T. Hata, T. Vystavel, J. DeHosson, H. Kikuchi, K. Nishimiya and Y. Imamura, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, (2006) 719.
- [64] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas and J. Orfao, *carbon*, 37, (1999) 1379.
- [65] J.A. Garcia-Nunez, M.R. Pelaez-Samaniego, M.E. Garcia-Perez, I. Fonts, J. Abrego, R.J.M. Westerhof and M. Garcia-Perez, *Energy & Fuels*, 31, (2017) 5751.
- [66] D.M. Mackay and P.V. Roberts, *Carbon*, 20, (1982) 95.
- [67] M.J. Antal, W.S.L. Mok, G. Varhegyi and T. Szekely, *Energy & Fuels*, 4, (1990) 221.
- [68] F. Ronsse, S. Van Hecke, D. Dickinson and W. Prins, *Gcb Bioenergy*, 5, (2013) 104.
- [69] M. Kumar and R. Gupta, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 46, (1994) 345.
- [70] J. Sun, F. He, Y. Pan and Z. Zhang, *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 67, (2017) 12.
- [71] J. Guo and A.C. Lua, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, (1998) 113.
- [72] M.J. Antal, S.G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M.S. Tam and M. Grønli, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, (2000) 4024.
- [73] C. Di Blasi, C. Branca, A. Santoro and E. Gonzalez Hernandez, *Combustion and Flame*, 124, (2001) 165.
- [74] H. Teng and Y.-C. Wei, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, (1998) 3806.
- [75] S. Yaman, *Energy conversion and management*, 45, (2004) 651.
- [76] M. Connor, M. Viljoen and J. Ilic, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Springer, 1997, p. 82.
- [77] E. McGinnes Jr, S. Kandeel and P. Szopa, *Wood and Fiber Science*, 3, (1971) 77.
- [78] C. Byrne and D. Nagle, *Carbon*, 35, (1997) 259.
- [79] K. Davidsson and J. Pettersson, *Fuel*, 81, (2002) 263.
- [80] M. Somerville and S. Jahanshahi, *Renewable energy*, 80, (2015) 471.
- [81] P. Blankenhorn, D. Barnes, D. Kline and W. Murphey, *Wood Science*, 11, (1978).
- [82] M. Kumar, B. Verma and R. Gupta, *Energy sources*, 21, (1999) 675.
- [83] C. Byrne and D. Nagle, *Carbon*, 35, (1997) 267.
- [84] A.K. Kercher and D.C. Nagle, *Carbon*, 41, (2003) 15.
- [85] R.A. Brown, A.K. Kercher, T.H. Nguyen, D.C. Nagle and W.P. Ball, *Organic Geochemistry*, 37, (2006) 321.
- [86] R.T. Baileys and P.R. Blankenhorn, *Wood Science*, 15, (1982) 19.
- [87] H. Wenzl, *The Chemical Technology of Wood*, (1970) 157.
- [88] A.C. Lua, T. Yang and J. Guo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, (2004) 279.
- [89] L. Pulido-Novicio, T. Hata, Y. Kurimoto, S. Doi, S. Ishihara and Y. Imamura, *Journal of wood science*, 47, (2001) 48.

Références bibliographiques

-
- [90] M.R. Assis, L. Brancheriau, A. Napoli and P.F. Trugilho, *Wood Science and Technology*, 50, (2016) 519.
 - [91] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta and T. Wall, *Fuel*, 83, (2004) 2139.
 - [92] I. Abe, M. Hitomi, N. Ikuta, H. Tatsumoto and Y. Kera, *Tanso*, 1996, (1996) 77.
 - [93] E.S. Noumi, P. Rousset, A.d.C.O. Carneiro and J. Blin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, (2016) 278.
 - [94] A. Andrade and R. Della Lucia, *Floresta e Ambiente* 2, (1995) 19
 - [95] J. Chrzaszvez, I. Théry-Parisot, G. Fiorucci, J.-F. Terral and B. Thibaut, *Journal of Archaeological Science*, 44, (2014) 30.
 - [96] J.d. Oliveira, P. Gomes and M.d. Almeida, *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. Belo Horizonte: CETEC*, (1982) 63.
 - [97] E.S. Noumi, Optimisation paramétrique de la pyrolyse en vue d'améliorer la réactivité des charbons végétaux comme agents réducteurs : applications aux biomasses tropicales, Ph.D thesis Institut International d'Ingénierie de L'Eau et de l'Environnement/Universidade de Brasília, 2016.
 - [98] J.d. Oliveira, P. Gomes and M.d. Almeida, *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. Belo Horizonte: CETEC*, (1982) 7.
 - [99] X. Xie, Production and characterization of carbon structures derived from wood, Ph.D. thesis The University of Maine, 2008.
 - [100] M.R. Assis, Mechanical and physical properties of Eucalyptus charcoal from pyrolysis under different conditions, Ph.D. thesis Universidade federal de Lavras, 2016.
 - [101] P.R. Blankenhorn, D.E. Kline and F.C. Beall, *Carbon*, 11, (1973) 603.
 - [102] C. Lancelotti, M. Madella, P. Ajithprasad and C.A. Petrie, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2, (2010) 307.
 - [103] J. Doat and G. Petroff, *Revue Bois et forêts des Tropiques*, 159, (1975) 55.
 - [104] A.d.R. Coutinho and E.S. Ferraz, *IPEF, Piracicaba*, (1988) 33.
 - [105] C. Di Blasi, *Progress in energy and combustion science*, 35, (2009) 121.
 - [106] M. Kumar and R.C. Gupta, *Fuel*, 73, (1994) 1922.
 - [107] K.-V. Yip, M.-H. Xu, C.-Z. Li, S.-P. Jiang and H.-W. Wu, *Energy & Fuels*, 25, (2011) 406.
 - [108] W. Huo, Z. Zhou, X. Chen, Z. Dai and G. Yu, *Bioresource Technology*, 159, (2014) 143.
 - [109] M. Asadullah, S. Zhang, Z. Min, P. Yimsiri and C.-Z. Li, *Bioresource Technology*, 101, (2010) 7935.
 - [110] X. Meng, P. Benito, W. de Jong, F. Basile, A.H.M. Verkooijen, G. Fornasari and A. Vaccari, *Energy & Fuels*, 26, (2012) 722.
 - [111] F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene and F. Golfier, *Fuel*, 85, (2006) 1473.
 - [112] K. Mitsuoka, S. Hayashi, H. Amano, K. Kayahara, E. Sasaoaka and M.A. Uddin, *Fuel Processing Technology*, 92, (2011) 26.
 - [113] Y. Huang, X. Yin, C. Wu, C. Wang, J. Xie, Z. Zhou, L. Ma and H. Li, *Biotechnology advances*, 27, (2009) 568.

-
- [114] R. Gonzalez, T. Treasure, J. Wright, D. Saloni, R. Phillips, R. Abt and H. Jameel, *Biomass and Bioenergy*, 35, (2011) 755.
 - [115] A. Leslie, M. Mencuccini and M. Perks, *Applied Energy*, 89, (2012) 176.
 - [116] J. Gérard, D. Guibal, S. Paradis, M. Vernay, J. Beauchêne, L. Brancheriau, I. Châlon, C. Daigremont, P. Détienne, D. Fouquet, P. Langbour, S. Lotte, M.-F. Thévenon, C. Méjean and A. Thibaut, in *Tropix 7*, CIRAD, Montpellier, 2011.
 - [117] D. Cardon and P. Jansen (Eds.), *Colorants et tanins*, PROTA Foundation/Backhuis Publishers/CTA, 2005.
 - [118] S. Lowe, M. Browne, S. Boudjelas and M. De Poorter, 100 Espèces Exotiques Envahissantes parmi les plus néfastes au monde. Une sélection de la Global Invasive Species Database, La Commission de la Sauvegarde des Espèces (CSE), Invasive Species Specialist Group, Union Internationale pour la Conservation de la Nature (UICN), Gland, Switzerland, 2000.
 - [119] C.E. Brewer, V.J. Chuang, C.A. Masiello, H. Gonnermann, X. Gao, B. Dugan, L.E. Driver, P. Panzacchi, K. Zygourakis and C.A. Davies, *Biomass and Bioenergy*, 66, (2014) 176.
 - [120] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American chemical society*, 60, (1938) 309.
 - [121] H. Marsh and F.R. Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, 2006.
 - [122] Y. Elmay, Y.L. Brech, L. Delmotte, A. Dufour, N. Brosse and R. Gadiou, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, (2015) 402.
 - [123] C. Guizani, M. Jeguirim, R. Gadiou, F.J. Escudero Sanz and S. Salvador, *Energy*, 112, (2016) 133.
 - [124] M. Grønli, in *PyNe Newsletter*, 2000.
 - [125] L. Reina and F. Resquin, *5th ICEP International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, (2011) 9.
 - [126] J. Rencoret, A. Gutiérrez, L. Nieto, J. Jiménez-Barbero, C.B. Faulds, H. Kim, J. Ralph, Á.T. Martínez and C. José, *Plant Physiology*, (2010) pp. 110.167254.
 - [127] D.V. Evtuguin and P. Neto, *Recent advances in eucalyptus wood chemistry: Structural features through the prism of technological response*, at: 3th International colloquium on eucalyptus pulp, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
 - [128] A. Alves, M. Schwanninger, H. Pereira and J. Rodrigues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, (2006) 209.
 - [129] S. Raiskila, M. Pulkkinen, T. Laakso, K. Fagerstedt, M. Löija, R. Mahlberg, L. Paaanen, A.-C. Ritschkoff and P. Saranpää, *Silva Fennica*, 41, (2007).
 - [130] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, L.I. Darvell, J.M. Jones, N. Yates, S. Thain and I.S. Donnison, *Fuel*, 86, (2007) 1560.
 - [131] C. Di Blasi, A. Galgano and C. Branca, *Energy & Fuels*, 23, (2009) 1045.
 - [132] I.-Y. Eom, K.-H. Kim, J.-Y. Kim, S.-M. Lee, H.-M. Yeo, I.-G. Choi and J.-W. Choi, *Bioresource Technology*, 102, (2011) 3437.
 - [133] A. Mekhtiev, M. Tolymbekov, A. Kim, Z.D. Zholdubaeva, D. Issin, A. Issagulov and B. Issin, *Metalurgija*, 53, (2014) 563.
 - [134] M. Plötze and P. Niemz, *European Journal of Wood and Wood Products*, 69, (2011) 649.

Références bibliographiques

- [135] R. Washusen and J. Ilic, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59, (2001) 85.
- [136] B. Clair and B. Thibaut, *IAWA Journal*, 22, (2001) 121.
- [137] J. Pastor-Villegas, J.M. Rodríguez, J. Pastor-Valle and M.G. García, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, (2007) 507.
- [138] H. Sun, W.C. Hockaday, C.A. Masiello and K. Zygourakis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, (2012) 3587.
- [139] J. Pastor-Villegas, C. Durán-Valle, C. Valenzuela-Calahorra and V. Gómez-Serrano, *Carbon*, 36, (1998) 1251.
- [140] P. Gasson, C. Cartwright and C.L.D. Leme, *IAWA Journal*, 38, (2017) 117.
- [141] J.-N. Rouzaud, D. Deldicque, E. Charon, J. Pageot and M.-F. Romero-Sarmiento, *Raman microspectrometry study of carbonization processes: a new relevant tool for earth and universe sciences*, at: Carbon 2013, Rio de Janeiro, Brasil, 14-19 July 2013.
- [142] A. Babich, D. Senk and M. Fernandez, *ISIJ International*, 50, (2010) 81.
- [143] G. Duman, M.A. Uddin and J. Yanik, *Fuel Processing Technology*, 118, (2014) 75.
- [144] S. Salvador, J.M. Commandré and B.R. Stanmore, *Fuel*, 82, (2003) 715.
- [145] M. Kawakami, H. Taga, T. Takenaka and S. Yokoyama, *ISIJ international*, 44, (2004) 2018.
- [146] M. Tangstad, M. Ksiazek, V. Andersen and E. Ringdalen, *Small Scale Laboratory Experiments Simulating an Industrial Silicon Furnace*, at: INFACON XII, Helsinki, Finland, 6-9 June 2010.
- [147] J. Vangskåsen, *Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process*, Master thesis Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Sciences and Technology, 2012.
- [148] E. Ringdalen and M. Tangstad, in *International Smelting Technology Symposium*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, p. 195.
- [149] E. Ringdalen, M. Tangstad and T. Norway, *Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions*, at: International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium, Orlando, USA, March 11-15 2012
- [150] E. Ringdalen, D. Adisty and L. Kolbeinsen, in *Celebrating the Megascale: Proceedings of the Extraction and Processing Division Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David GC Robertson*, John Wiley & Sons, Inc., 2014, p. 225.
- [151] M. Tada and M. Hirasawa, *High Temperature Materials and Processes*, 19, (2000) 281.
- [152] S. Bao, M. Tangstad, K. Tang and E. Ringdalen, *Production of SiO gas in the silicon process*, at: INFACON XIII, Almaty, Kazakhstan, 9-13 June 2013.
- [153] J. Vangskåsen and M. Tangstad, *Condensate in the Metallurgical Silicon Process - Reaction mechanisms*, at: 13th International Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, 9 June 2013.
- [154] J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of coal*, CRC Press, 2012.
- [155] R.J. Gray and K.F. Devanney, *International Journal of Coal Geology*, 6, (1986) 277.

Résumé

Le silicium métallurgique est produit par réduction carbothermique du quartz dans des fours à arcs électriques à l'aide de réducteurs carbonés, le plus souvent d'origine fossile. L'utilisation de charbon de bois est une alternative pertinente pour réduire l'impact environnemental du procédé métallurgique. Le charbon permet par ailleurs de limiter la présence de certaines impuretés dans le silicium et de diminuer la consommation globale d'énergie du procédé. Les principaux freins à son utilisation sont sa faible résistance mécanique ainsi que son coût de production qui, dans certains contextes, le rendent difficilement compétitif avec les réducteurs fossiles. L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer les propriétés d'intérêts du charbon réducteur, et d'étudier l'influence de la nature du bois et des conditions de pyrolyse sur ces propriétés.

Un réacteur pilote de pyrolyse en lit fixe, conçu spécifiquement dans le cadre de cette thèse, a permis de produire des charbons de bois dans des conditions proches de celles rencontrées dans l'industrie. Les charbons ont ensuite été caractérisés selon leurs rendements et leurs caractéristiques physico-chimiques. Des tests de comportement mécanique d'un lit du charbon – résistance à la compression et friabilité – ont été développés. Par ailleurs, la réactivité au CO₂ des charbons a été mesurée au moyen d'un réacteur macro-thermogravimétrique. Les charbons ont été produits à partir de deux essences de bois de nature différente, pour trois températures finales de pyrolyse, 500, 650 et 800 °C, et deux temps de séjour à la température finale, 0 et 90 min. L'influence de la nature de la matière première a également été étudiée à travers la caractérisation de charbons produits à partir de quatre essences supplémentaires.

Nos résultats ont montré que la nature du bois, notamment sa densité, avait un impact beaucoup plus important sur les propriétés du charbon comme agent réducteur que les conditions de pyrolyse. Par ailleurs, une augmentation de la température finale de pyrolyse se traduit par une résistance mécanique plus importante et une réactivité au CO₂ plus faible. A l'exception du rendement en charbon et de la réactivité au CO₂, l'impact du temps de séjour sur les propriétés du charbon est négligeable. Les travaux menés ont permis de déterminer les conditions de pyrolyse optimales ainsi que l'essence la plus adéquate pour la production d'un charbon de bois réducteur.

MOTS-CLEFS : pyrolyse, charbon de bois, silicium, agent réducteur, réactivité, résistance mécanique

Abstract

Metallurgical silicon is produced by carbothermic reduction of quartz in electric arc furnaces using carbonaceous reducers, mostly of fossil origin. The use of charcoal is a relevant alternative to reduce the environmental impact of the metallurgical process. The charcoal also makes it possible to limit the presence of certain impurities in the silicon and to reduce the overall energy consumption of the process. The main obstacles to its use are its low mechanical strength as well as its cost of production which, in certain contexts, make it difficult to compete with fossil reducers. The aim of this thesis work was to determine the properties of interest of charcoal as a reducer, and to study the influence of wood nature and pyrolysis conditions on these properties.

A fixed bed pyrolysis pilot reactor, designed specifically for this thesis, was used to produce charcoal in conditions similar to those encountered in industry. The charcoals were then characterized according to their yields and physicochemical characteristics. Tests of the mechanical behavior of a charcoal bed – resistance to compression and friability – have been developed. In addition, the CO₂ reactivity of the charcoals was measured by means of a macro-thermogravimetric reactor. The charcoals were produced from two wood species of different types, for three final pyrolysis temperatures, 500, 650 and 800 °C, and two residence times at the final temperature, 0 and 90 min. The influence of the nature of the raw material was also studied through the characterization of charcoals produced from four additional species.

Our results show that the nature of the wood, especially its density, has a much greater impact on charcoal properties as a reducing agent than the pyrolysis conditions. When the final pyrolysis temperature was increased, the mechanical strength increased and the CO₂ reactivity decreased. Except for charcoal yield and CO₂ reactivity, the impact of residence time on charcoal properties was negligible. The work made it possible to determine the optimal pyrolysis conditions and the most suitable wood for the production of a reducing charcoal.

KEYWORDS: pyrolysis, charcoal, silicon, reducing agent, reactivity, mechanical strength